203806

IOAN RĂDOI

INTRODUCERE ÎN COROZIUNEA ȘI PROTECȚIA METALELOR ȘI ALIAJELOR

II 203.806

Editura FACLA

PREFAŢĂ

Industrializarea și activitatea industrială conduc pretutindeni în lume — deci și în țara noastră — la un mare consum de metale și aliaje. Este necesară o foarte atentă gospodărire atît în sensul direct de economisire a metalului la execuție, cît și în sensul găsirii celor mai potrivite aliaje din punct de vedere al rezistenței la coroziune, în diverse condiții concrete de utilizare. Interesul pentru o atentă economisire a metalului este sporit și datorită situației generale a resurselor de materii prime pe plan mondial. Așa cum stau lucrurile, niciodată și nimeni nu-și va mai putea permite vreo risipă de materii prime și, cu atît mai puțin, de metale! În această situație, utilizarea celor mai potrivite aliaje, în condiții date, ca și prevenirea distrugerii acestora, ca urmare a ceea ce numim coroziune, *pot deveni surse importante de economisire a metalului. În caz ideal, această economie s-ar cifra la 10% din consumul total de metale.*

Sînt mulți factori care ar putea contribui la economisirea cel puțin a unei părți din cele peste 10 procente de metal distruse anual prin coroziune. Prin-

tre aceştia se situează şi cunoaşterea cît mai amănunţită a proceselor prin care se ajunge la distrugerea metalelor, în vederea stabilirii procedeelor de protecţie. Apariţia, în ultimul timp, în limba română, a unor materiale pe această temă este îmbucurătoare. Ele nu sînt însă suficiente pentru a acoperi domeniul la care ne referim. Ţinînd cont de această situaţie, prezenta carte a fost elaborată — pe cît posibil — deosebit ca structură şi conţinut, în dorinţa de a contribui la elucidarea cît mai multor probleme. În lipsa unor studii mai cuprinzătoare, în limba română, folosind mai multe lucrări, cel interesat va putea găsi răspuns la numeroase probleme din vastul domeniu cuprins, de obicei, sub denumirea de coroziunea şi protecţia metalelor şi aliajelor.

Modul în care cartea îşi atinge scopul, în care va ajuta la lămurirea unor probleme, ca şi felul în care a fost alcătuită, vor fi, desigur, judecate de cei care o vor citi. Orice observaţii cu privire la aceste aspecte, sau altele referitoare la carte, vor fi primite cu multă atenţie şi recunoştinţă.

AUTORUL

INTRODUCERE

Coroziune. Definiţie. O civilizaţie industrială depinde, în mare măsură şi de stabilitatea materialelor utilizate. Dezvoltarea industrială şi progresele în toate domeniile activităţii umane duc neapărat la creşterea agresivităţii mediilor de lucru şi, ca urmare, la necesitatea de a lucra în condiţii din ce în ce mai severe de temperatură, presiune etc.

Materialele uzuale — cum sînt metalele şi aliajele, materialele ceramice şi plastice, lemnul, piatra sau altele — sînt mai mult sau mai puţin stabile în timp, în condiţiile concrete de utilizare. Această „stabilitate" se referă, de fiecare dată, la anumite proprietăţi ale materialului şi la anumite condiţii date. Posibilităţile de generalizare sînt foarte restrînse. Astfel, un pod metalic este considerat stabil, chiar dacă pe suprafaţa lui se formează, într-un timp relativ lung, un strat de rugină de ordinul milimetrilor, pe cînd o aparatură de precizie este compromisă şi la un atac superficial de ordinul micrometrilor. Aşadar, noţiunile de stabilitate sau nestabilitate trebuie corelate cu natura materialului, cu scopul urmărit şi condiţiile concrete de mediu în care utilajul sau ansamblul construit din acel material este folosit.

Urmare a celor de mai sus, termenul de *coroziune* a devenit atît de des folosit încît are valoare de generalizare. Se vorbeşte concomitent de coroziunea betoanelor şi de coroziunea metalelor şi aliajelor sau a altor materiale. Utilizarea în acest înţeles a termenului de *coroziune* este justificată de conţinutul general ce i se atribuie. În acest sens general, prin coroziune se înţelege degradarea unui material oarecare, ca urmare a

unor diverse interacțiuni cu mediul în care este utilizat, astfel încît materialul, utilajul sau construcția realizată din acest material nu mai cerespund cerințelor.

Restrîngerea ariei termenului de coroziune se poate face, cel puțin, în două moduri:

A) Definind materialul și/sau condițiile de lucru.

B) Definind mecanismul de coroziune.

Conform primului mod de delimitare, am putea vorbi de coroziunea oțelului în sol, în atmosferă etc. sau de coroziunea oțelului, betoanelor etc. în apa de mare. Cît de restrînsă este sfera de referire în cazul acesta este ușor de înțeles, socotind cam despre cîte materiale ar putea fi vorba și în cîte condiții diferite de lucru s-ar putea găsi. Numai numărul aliajelor utilizate în practică se ridică la cîteva zeci de mii [1]. Adăugînd și marea varietate de condiții în care s-ar putea găsi aliajul, ca și diverșii factori care influențează coroziunea este ușor de înțeles enorma varietate de cazuri ce ar rezulta.

Cel de al doilea mod de restrîngere a ariei termenului, printr-o clasificare după mecanismul coroziunii, apelează, de obicei, la împărțirea în: *coroziune electrochimică* și *coroziune chimică*, specificînd, totodată, materialul sau grupa de materiale la care se referă — de exemplu, metale și aliaje.

Coroziunea electrochimică cuprinde toate interacțiunile materialului cu mediul, în cursul cărora au loc și schimburi de sarcini electrice. Prin aceasta, termenul implică prezența unui mediu ionic în contact cu materialul.

Coroziunea chimică (denumire improprie), conform unei accepții încă utilizată, se referă la cazurile de coroziune în care, în cursul proceselor de distrugere a materialului, nu apar prea ușor în evidență schimburi de sarcini electrice între material și mediu.

Dacă prin acest mod de clasificare reușim să facem deosebirea între coroziunea oțelului, de exemplu, și a lemnului, nu la fel de clare sînt lucrurile în privința coroziunii metalelor și aliajelor. Chiar și în literatura relativ recentă se vorbește curent de coroziunea metalelor în gaze uscate, la temperatură ridicată, ca de un caz tipic de coroziune chimică [2, 3], deși de cîteva decenii este cunoscut mecanismul clar de coroziune în aceste condiții ca avînd loc cu schimb de sarcini electrice, perfect analog celui denumit electrochimic (vezi cap. II).

În această situație, restrîngerea ariei de preocupări o vom face subliniind că ne vom referi la coroziunea electrochimică a metalelor și aliajelor, adică definind mecanismul și grupa de

materiale. Conform scopului lucrării și spațiului afectat, nu se pune problema unei tratări exhaustive a temei și vom încerca o ordonare a materialului, referindu-ne doar la bazele proceselor de coroziune și a metodelor de protecție a metalelor și aliajelor.

Aspectele economice ale problemei. Dezvoltarea societății umane implică un consum extraordinar de mare de metale și aliaje. Se apreciază că, în prezent, consumul de metale pe glob, într-un singur an, este mai mare decît în întreaga istorie a omenirii pînă în secolul XIX. Concomitent cu creșterea cantității de metale utilizate crește și cantitatea distrusă prin coroziune, ca urmare a scoaterii din uz a utilajelor, a construcțiilor și a aparaturii confecționate din metale și aliaje.

Aprecierile asupra cantității de metale distruse anual converg spre cifre situate între 10%—15%. În ultimul timp, părerile tind tot mai mult spre cifra maximă. Or, chiar și o pierdere de 10% este imensă, dacă ne gîndim la eforturile ce se fac spre evitarea lor, chiar și a fracțiunilor de procent, cînd este vorba de alte mecanisme de pierdere decît coroziunea.

Aprecierile asupra pierderilor prin coroziune sînt făcute și la scară mondială, ca și la scară națională, cu aceleași rezultate. Astfel, se apreciază că în perioada 1964—1968, producția mondială de oțel a fost în jur de 2 300 milioane tone, din care scoase din uz, ca urmare a coroziunii, cca 920 milioane tone, adică 10% din producția anuală. În U.R.S.S., în anul 1965, au fost produse 65—70 milioane tone oțel, din care s-au distrus, datorită coroziunii, 6—7 milioane tone [2].

Acestea sînt pierderi directe. Efectele economice sînt însă incomparabil mai mari decît valoarea a 10% din producția de metal. Scoaterea din uz, pe perioade variabile, a unei instalații sau uzine, ca urmare a distrugerii unei piese sau mici părți din construcția sau aparatura metalică respectivă provoacă pierderi de producție infinit mai mari decît valoarea piesei respective. În această situație, aprecierea pierderilor globale, ca urmare a proceselor de coroziune, este extrem de dificilă. După unele aprecieri, Statele Unite ale Americii pierd anual cel puțin 5,5 miliarde dolari, datorită coroziunii [4], iar după „National Association of Corrosion Engineers" [1] pierderile se cifrează la 10—15 miliarde dolari anual.

În acestă situație, chiar ținînd cont de gradul mai redus de industrializare a țării noastre și raportînd la populație, ajungem la cifre de necrezut. E sigur că unul din 10 muncitori din industriile extractive, metalurgice, constructoare de mașini

etc. „lucrează" pentru coroziune! Unul din zece furnale, strunguri și alte capacități de producție și utilaje „lucrează" pentru coroziune.

Încercările de micșorare a pierderilor datorate coroziunii duc la eforturi considerabile din partea multor state. Aprecierile asupra rezultatelor obținute sînt destul de greu de făcut. Ilustrativ, pentru ce se poate obține, este și următorul calcul: Pentru a rezista un timp convenabil, îngropată în sol o conductă din oțel cu diametrul de 20 cm, trebuie să aibe grosimea pereților de 8 mm. Aplicînd măsuri potrivite de protecție, grosimea pereților se poate reduce la 6,25 mm, fără a diminua timpul cît rezistă conducta în sol. Rezultatul ar fi o economie de aproximativ 7 tone de oțel pe fiecare Km de conductă și o creștere a capacității de transport a conductei de 5%.

Costul protecției aplicate este, în general, sub un procent din costul înlocuirii conductei. Se apreciază, astfel, că, pentru protecția (catodică) a ecluzelor canalului Panama se cheltuiește anual 0,5% din costul înlocuirii ecluzelor.

Cunoașterea proprietăților și o modului de comportare în diverse condiții a metalelor și aliajelor, în vederea utilizării celor mai potrivite și economice, este, de asemenea, un aspect de deosebit interes. Se semnalează astfel că, în perioada 1930—1950, prin înlocuirea aurului cu alte aliaje, în U.R.S.S. au fost economisite, numai în stomatologie, 300 tone aur fin [2].

Înțelegerea acestor aspecte și a semnificației lor pentru economia națională duce, neapărat, la eforturi economice pentru găsirea și aplicarea celor mai bune metode de protecție a metalelor și a aliajelor împotriva coroziunii, pentru realizarea atît a celor mai potrivite aliaje în condițiile date, cît și la pregătirea unui personal calificat în domeniu. Atît timp cît eforturile financiare, socotite pe perioade lungi, sînt mai mici decît efectele obținute, ele sînt, desigur, justificate. Dacă, însă cadrele de apreciere și de aplicare a procedeelor de protecție sînt insuficiente sau insuficient pregătite, desigur că nu vor exista nici rezultate. Este de neconceput să „aruncăm" anual 10% din producția de metale, ca și din producția unor extrem de importante ramuri industriale! Aceasta cu atît mai mult cu cît prețul metalelor este afectat de prețul crescînd al combustibililor, creștere ce, cu siguranță, este de durată.

Capitolul I

MECANISME DE COROZIUNE

1. INSTABILITATEA TERMODINAMICĂ A METALELOR ȘI ALIAJELOR, CAUZA PRIMARĂ A COROZIUNII

Să presupunem un metal oarecare, de exemplu zincul, în contact cu soluția apoasă a unui acid. Experimental se poate constata cu ușurință că zincul trece în soluție sub formă de ioni Zn^{2+}, concomitent cu degajarea hidrogenului gazos. Cu alte cuvinte, au loc, concomitent, cel puțin, reacțiile:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (1.1)$$

$$2H^{+} + 2e \longrightarrow H_2 \qquad (2.1)$$

sau global

$$Zn + 2H^{+} \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \qquad (3.1)$$

Putem acum zice că zincul s-a *corodat*, deoarece final, sub formă de sare în soluție, nu mai are proprietățile pe care le avea inițial, sub formă de metal. Viteza reacțiilor în urma cărora zincul trece în soluție este cu atît mai mică cu cît el este mai pur, dar, oricît de pur ar fi, reacțiile nu încetează complet. Relația dintre cantitatea de impurități pe care le conține zincul și viteza cu care se corodează, fără a lua corect în seamă faptul că oricît de pur ar fi zincul tot se corodează, l-a determinat, încă în anul 1830, pe August De la Rive să atribuie proceselor de coroziune un mecanism electrochimic. Conform părerii lui, impuritățile metalice, care se găsesc în zinc, formează pe suprafața lui niște catozi pe care are loc reducerea ionului

de hidrogen, concomitent cu ionizarea zincului în alte zone care, astfel, devin anozi. Pe suprafața zincului ar funcționa atunci o mulțime de microelemente galvanice, de unde și denumirea de mecanism de coroziune datorită microelementelor.

Deși, după cum vom vedea în continuare, aceasta este situația cea mai frecvent întîlnită în practică, mecanismul acesta de coroziune reprezintă totuși un caz particular. Această concluzie rezultă, într-o primă fază, din faptul semnalat și dovedit experimental că, oricît de pur ar fi zincul, ionizarea lui nu încetează atunci cînd este pus în contact cu soluția apoasă a unui acid, deși viteza reacției este foarte mică comparativ cu cazul în care zincul este impurificat cu alte metale.

Desigur că, în perioada elaborării teoriei microelementelor nu se putea pune problema și da răspuns la întrebarea de ce, în cazul de mai sus, concomitent cu ionizarea zincului are loc reducerea ionului de hidrogen din soluție și nu a Zn^{2+}, astfel ca, stabilindu-se un echilibru, zincul să nu se mai corodeze.

Posibilitatea desfășurării reacției de deelectronare a unui metal, concomitent cu reacția de electronare a ionului de hidrogen, fără a fi nevoie de separare în spațiu la scară macroscopică a zonelor pe care au loc cele două reacții, a fost sugerată, în 1938, de către Wagner și Traud [5]. Studiind comportarea în mediu acid a unui amalgam de zinc, ei au constatat că, pe măsură ce se lucrează cu amalgam mai sărac în zinc, potențialul amalgamului la care zincul trece în soluție devine tot mai apropiat de potențialul mercurului pur (mai pozitiv). Un amalgam foarte diluat în zinc prezintă o suprafață aproape omogenă și, ca urmare, degajarea hidrogenului, ca și ionizarea zincului pot avea loc oriunde pe suprafața amalgamului. Cu o extrapolare a situației la cazul zincului pur și ținînd cont de faptul că zincul, oricît de pur ar fi, se ionizează în prezența unui acid, concomitent cu degajarea hidrogenului gazos, se poate circumscrie afirmația că nu existența microelementelor este cauza primară a coroziunii, ci nestabilitatea termodinamică a metalului sau aliajului în condițiile date.

Mai tîrziu s-au cristalizat lucrările lui Marcel Pourbaix, care a propus și utilizat așa-numitele „diagrame de stabilitate termodinamică" sau „diagrame potențial-*p*H". Cu ajutorul acestor diagrame se pot delimita domenii definite de *p*H și potențial, în care un metal sau compus oarecare este stabil sau nu din punct de vedere termodinamic [6]. Diagramele sînt asemănătoare celor folosite în metalurgie.

Pentru lămurirea modului de lucru cu diagramele Pourbaix și a limitelor utilității lor în problme de coroziune, să circumscriem sumar modul lor de alcătuire.

Fie reacția de deelectronare (ionizare) a unui metal oarecare, de exemplu, fierul:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e, \qquad (4.1)$$

care într-o diagramă potențial-*p*H s-ar reprezenta printr-o dreaptă paralelă cu abcisa, întrucît potențialul de desfășurare a unei asemenea reacții nu depinde de *p*H (fig. 1).

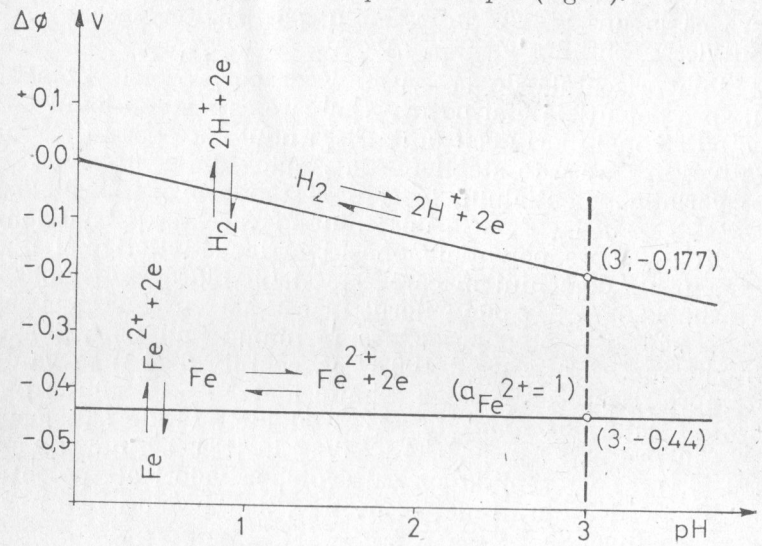

Figura 1

Potențialul la care are loc reacția este, însă, în funcție de concentrația (activitatea) ionilor de metal, conform relației lui Nernst. O reacție de oxido-reducere, cu participarea protonului, va depinde însă de *p*H. Să reținem două asemenea reacții, care sînt și cele mai frecvente cu care ne vom întîlni:

— reducerea ionului de hidrogen:

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \quad \Delta\varphi = -0{,}059\ pH, \qquad (5.1)$$

— reducerea oxigenului molecular:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O, \quad \Delta\varphi = 1{,}229 - 0{,}059\ pH,$$
în mediu acid, (6.1)

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-, \quad \Delta\varphi = 0{,}401 - 0{,}059\ pH, \quad \text{în mediu bazic.} \qquad (7.1)$$

Potențialul la care se desfășoară o asemenea reacție poate fi calculat în funcție de *p*H; echilibrul se poate reprezenta printr-o dreaptă cu panta dată (fig. 1).

Dacă fierul se găsește în contact cu soluția ce conține ioni feroși, astfel încît $a_{Fe^{2+}} = 1$, fierul va avea un potențial egal cu potențialul normal, adică —0,44 V (E.N.H.) și, evident, nu va fi în funcție de *p*H. Echilibrul (5.1), avînd panta —0,059 V, urmează că la un *p*H=3, de exemplu, potențialul la care se va stabili acest echilibru va fi —0,177 V.

Linia orizontală de la —0,44 V desparte două domenii, unul spre potențiale mai pozitive, în care este stabil ionul Fe^{2+} la activități mai mari decît unitatea și unul spre potențiale mai negative, în care este stabil fierul. Analog, linia oblică ce descrie variația potențialului la care se stabilește echilibrul (5.1), în funcție de *p*H, desparte domeniul în care este stabil ionul de hidrogen (spre potențiale pozitive) la activități mai mari decît unu, de domeniul în care este stabil hidrogenul molecular. Atunci, dacă am pune fierul în contact cu soluția apoasă a unui acid și l-am polariza, i-am impune un potențial, de exemplu, mai pozitiv decît —0,44 V, echilibrul (4.1) se va deplasa spre dreapta, fierul va trimite ioni Fe^{2+} în soluție pînă la concentrația corespunzătoare, astfel încît să fie satisfăcută relația lui Nernst, $\Delta\varphi = -0{,}44 + RT/zF \ln [Fe^{2+}]$. Analog, echilibrul (5.1), se va deplasa spre dreapta, la valori ale potențialului situate deasupra liniei respective, iar la valori mai negative, spre stînga.

Să presupunem acum că, într-o soluție apoasă ce conține Fe^{2+} la *p*H=3, am polariza fierul la un potențial de —0,44 V; atunci în soluție sînt doi acceptori probabili de electroni: ionul Fe^{2+} și ionul H^+. Reacția de reducere a ionului H^+ are loc, însă, la un potențial mai pozitiv — sîntem în domeniul de stabilitate a hidrogenului gazos — și, ca urmare, cu o viteză mai mare decît reducerea ionului Fe^{2+}. În aceste condiții, putem vorbi de coroziunea fierului, concomitent cu reducerea ionului de hidrogen, sau — cu un termen mai precis —, vorbim de *coroziunea fierului cu depolarizare de hidrogen*. Simultan mai are loc și reacția $Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe$ pe lîngă $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$, dar cu viteză mult mai mică. Aceasta înseamnă că vor trece ioni Fe^{2+} în soluție, mai mulți decît se vor reduce în unitatea de

timp, pentru că, totodată, are loc și reducerea ionului de hidrogen.

Ca urmare, condiția necesară și suficientă pentru ca un metal să se corodeze este ca în condițiile date, concomitent cu reacția de ionizare (deelectronare) a metalului să se poată desfășura și o reacție de reducere (electronare) a unui alt acceptor de electroni, decît ionul metalului respectiv.

Asemenea considerații, ca cele de mai sus, ne duc numai la concluzia asupra posibilității desfășurării reacțiilor de coroziune, dar nu pot da nici un fel de indicații asupra vitezei cu care ar avea loc. Aceasta este principala cauză a limitării utilizării diagramelor Pourbaix în probleme de coroziune.

După cum rezultă din cele expuse, referitor la figura 1, pentru a putea preciza domeniul de *p*H și potențial în care putem vorbi de coroziune, trebuie să precizăm concentrația ionului metalului în soluție. Cu alte cuvinte, ar trebui să știm cît din metal trebuie să treacă în soluție, pentru a putea vorbi de deteriorarea proprietăților lui în așa măsură încît utilajul sau aparatul construit din el să nu mai poată fi utilizat în scopul în care era destinat. Desigur, pentru aceasta ar trebui să știm și raportul între suprafața metalului și volumul mediului (soluției) în care se găsește. Nu este același lucru dacă o construcție metalică se găsește în contact cu atmosfera (deci cu un strat foarte subțire de electrolit provenit din condensul atmosferic), sau dacă este în contact cu apa mării. În această situație s-au căutat niște criterii arbitrare, pe cît posibil și raționale, de definire a concentrației ionului metalului peste care, dacă se găsește în mediul adiacent lui, să considerăm că metalul se corodează. O concentrație a fierului de 10^{-8} moli.l^{-1}, de exemplu, corespunde la aproximativ un microgram.l^{-1}, 10^{-6} moli.l^{-1} corespunde la aproximativ 0,06 mg.l^{-1}, iar 10^{-4} mol.l^{-1} la cîteva miligrame la litru. În această situație, s-a adoptat ca limită concentrația de 10^{-6} moli.l^{-1}, limită sub care dacă se găsește concentrația ionului metalului se consideră că metalul este stabil. Adică, dacă în anumite condiții (*p*H și potențial), fierul se găsește în situația de a trimite ioni în soluție la o concentrație mai mare de cît 10^{-6} moli.l^{-1} (de exemplu 10^{-5}) se consideră că nu este stabil. Dacă concentrația de ioni feroși pe care trebuie să o realizeze fierul prin trimitere de ioni în soluție este mai mică decît 10^{-6} moli.l^{-1}, se consideră că fierul nu se corodează (arbitrar).

Spre exemplu, revenind la figura 1, să presupunem că polarizăm fierul într-o soluție acidă, la un potențial de —0,7 V, *p*H-ul fiind 3. Atunci fierul va trimite ioni în soluție pînă la concentrația impusă din relația lui Nernst, corespunzător potențialului de —0,7 V, adică $-0{,}7=-0{,}44+RT/2F \ln [Fe^{2+}]$, de unde rezultă: $[Fe^{2+}]=10^{-9}$ și, ca urmare, zicem că fierul, conform convenției adoptate, este stabil în aceste condiții. Dacă acum îl polarizăm la —0,6 V, va trimite ioni în soluție pînă la o concentrație ce rezultă din: $-0{,}6=-0{,}44+RT/2F \ln [Fe^{2+}]$, adică $[Fe^{2+}]=10^{-5}$, deci, în limbajul adoptat, fierul nu este stabil, se corodează.

În amîndouă cazurile de mai sus, la potențialul impus, —0,7 și respectiv —0,6 V, la *p*H=3, ne găseam în domeniul în care echilibrul (5.1) este deplasat spre stînga, este stabil hidrogenul gazos și, drept urmare, ionul de hidrogen va consuma (se va electrona) electronii eliberați cu ocazia ionizării fierului, adică fierul se va coroda.

Analog, și generalizînd criteriul de stabilitate adoptat, putem defini domenii de stabilitate pentru orice compus ce s-ar putea forma în niște condiții date, adică putem trasa diagramele de stabilitate potențial-*p*H (Pourbaix).

În figura 2 este schițată o asemenea diagramă, cu referire la cîțiva compuși ai fierului în contact cu o soluție apoasă. Linia 1 delimitează domeniul de potențial în care considerăm fierul stabil (adică ar trimite ioni în soluție la o concentrație sub 10^{-6} moli.l^{-1}; $\Delta\varphi=-0{,}44+0{,}029 \log 10^{-6}=-0{,}614$ V, E.N.H.), sub dreapta definită de $\Delta\varphi=-6{,}14$, de domeniul de potențial în care considerăm arbitrar fierul nestabil, deoarece trimite ioni în soluție la concentrație mai mare ca 10^{-6} moli.l^{-1} (deasupra dreptei 1).

Asemănător putem stabili în continuare și domeniul în care ionul Fe^{2+} este stabil ca atare, sau formează $Fe(OH)_2$, considerînd acum că hidroxidul feros nu este stabil dacă trimite în soluție mai mult de 10^{-6} moli.l^{-1} ioni feroși. Disociația hidroxidului feros are loc conform:

$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+}+2OH^-$ cu produsul de solubilitate,

$[Fe^{2+}][OH^-]^2=1{,}8\cdot10^{-15}$, de unde avem

$$[Fe^{2+}]=\frac{1{,}8\times10^{-15}}{[OH^-]^2}.$$

Ținînd cont de constanta de ionizare a apei avem:

$$[OH^-]^2=\frac{10^{-28}}{[H^+]^2}$$ și după înlocuire și logaritmare rezultă

$$\frac{[Fe^{2+}]\cdot10^{-28}}{[H^+]^2}=1{,}8\cdot10^{-15}$$

$$\log [Fe^{2+}]=\log\cdot1{,}8\cdot10^{13}-2p\mathrm{H}=13{,}25-2p\mathrm{H}.$$

Înlocuind acum concentrația ionilor feroși cu 10^{-6} conform criteriului ales, găsim valoarea *p*H-ului peste care este stabil $Fe(OH)_2$:

$$\log 10^{-6}=13{,}25-2p\mathrm{H}, \text{ adică } p\mathrm{H}=9{,}6.$$

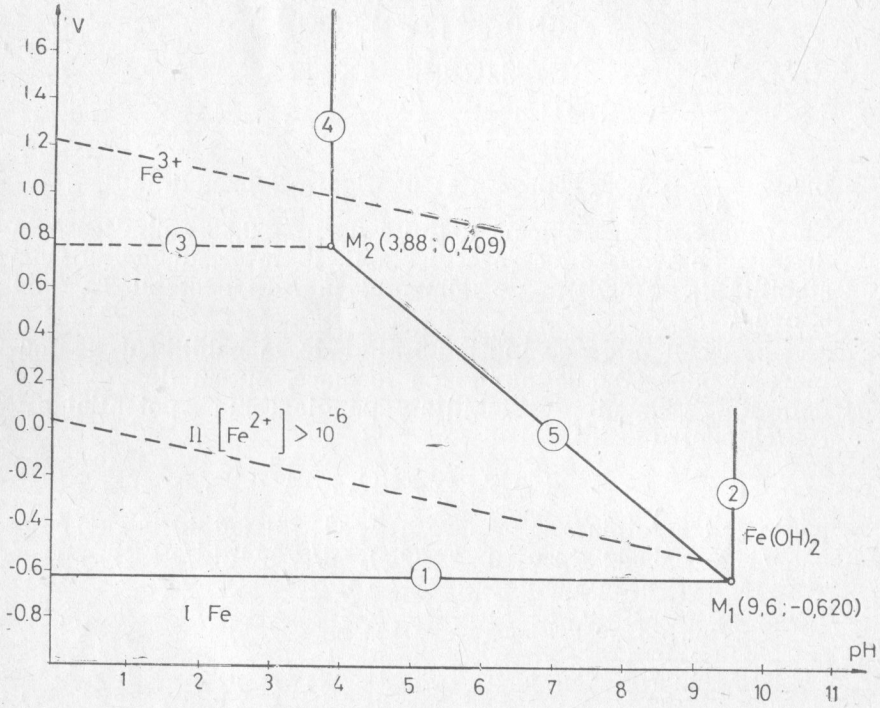

Figura 2

Cum echilibrul $Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+}+2OH^-$ este independent de potențial, și depinde numai de *p*H, linia care separă domeniul de stabilitate a $Fe(OH)_2$ de domeniul de stabilitate a Fe^{2+} va fi o perpendiculară pe abscisă la *p*H=9,6 (linia 2, fig. 2).

Delimitarea domeniului de stabilitate a Fe^{2+}, spre valori pozitive ale potențialului se face ținînd cont de echilibrul: $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}+e$, cu potențialul normal 0,77 V. Atunci linia orizontală (3 pe fig. 2) dusă la 0,77 V separă domeniile de stabilitate a Fe^{2+} de Fe^{3+}. La potențiale mai negative, Fe^{3+} se va reduce la Fe^{2+}, indiferent de *p*H (în domeniul în care nu apar alți compuși).

Ionul feric formează hidroxidul respectiv și, ca urmare, trebuie delimitat, în funcție de *p*H, pînă la ce valoare e stabil Fe^{3+} și de unde începe stabilitatea $Fe(OH)_3$. Ținînd cont de produsul de solubilitate al hidroxidului feric de $6 \cdot 10^{-38}$ și procedînd ca în cazul anterior al hidroxidului feros, avem:

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons [Fe^{3+}]+[3OH^-]$$

$$[Fe^{3+}]\,[OH^-]^3=6\times10^{-38}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]\cdot 10^{-42}}{[H^+]^3}=6\times10^{-38}, \text{ adică}$$

$$pH=\frac{10,77}{3}=3,88, \text{ reprezentat pe figura 2 prin linia 4.}$$

Ca urmare, linia verticală definită de *p*H=3,88 delimitează în dreapta domeniul în care este stabil, în înțelesul atribuit aci stabilității, $Fe(OH)_3$ de domeniul în care e stabil Fe^{3+}, în stînga.

În cazul altor compuși, pornind de la echilibrul de formare și cunoscînd entalpiile de formare, putem de asemenea delimita domenii de stabilitate pe diagrama potențial-*p*H. Astfel, pentru echilibrul

$$2Fe^{2+}+3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3+6H^++2e,$$

cunoscînd entalpia de formare a Fe_2O_3 [6] (anhidru —177 100 cal și —166 000 pentru $Fe(OH)_3 \rightarrow {}^1/_2Fe_2O_3+{}^3/_2H_2O$) putem scrie dependența potențial-*p*H

$$\Delta\varphi=0,728-0,1773\ pH-0,0591\log[Fe^{2+}] \text{ și respectiv}$$

$$\Delta\varphi=1,057-0,1773\ pH-0,0591\log[Fe^{2+}].$$

Luînd în considerare, de exemplu, produsul anhidru, putem calcula punctele de intersecție ale dreptei de mai sus cu liniile 2 și 4 de pe figura 2 și obținem M_1 (9,6; —0,620) și M_2 (3,88; 0,409). Acestea sînt coordonatele punctelor de intersecție a dreptei 5 de pe figura 2 cu cele două verticale, dreaptă ce separă domeniul de stabilitate a Fe_2O_3 de Fe^{2+}.

Pentru alți compuși, ce ar rezulta din interacțiunea fierului cu o soluție apoasă, putem stabili, în mod asemănător, domeniul de stabilitate și nestabilitate, fapt ce face de largă utilitate diagramele potențial-*p*H.

Din punct de vedere al problemelor de coroziune, pe o asemenea diagramă (fig. 3) se definesc următoarele trei domenii:

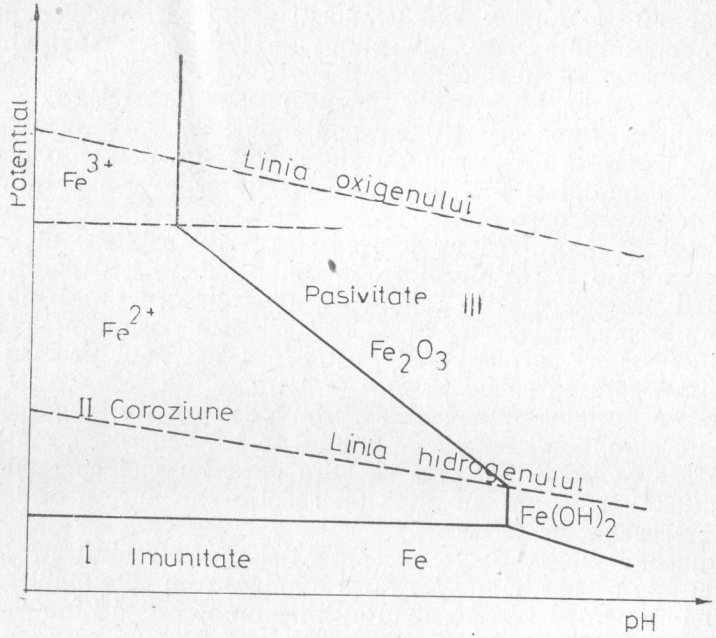

Figura 3

I. Domeniul de *p*H și potențial în care fierul este stabil. Orice potențial am impune fierului sau la orice *p*H am duce mediul ambiant, valori cuprinse în acest domeniu, fierul nu se corodează; el este stabil. Pentru a deosebi acest domeniu de III, în care de asemenea e stabil, dar e pasiv, denumim domeniul I domeniu de „imunitate".

II. Domeniul de *p*H și potențial în care fierul se corodează trimițînd în soluție Fe^{2+} sau Fe^{3+} funcție de potențial. Acceptorul de electroni, pentru ca procesul de coroziune să aibă loc, este ionul de hidrogen și oxigenul molecular pentru cazul în care ne găsim sub linia ce reprezintă echilibrul 5.1

(linia hidrogenului) sau oxigenul molecular pentru cazul în care ne găsim deasupra liniei hidrogenului, dar sub linia ce reprezintă echilibrele (6.1), (7.1), (linia oxigenului).

III. Domeniul în care fierul este pasiv ca urmare a formării pe suprafața lui a unor produse solide și care pot împiedica ionizarea în continuare. Această împiedicare a ionizării fierului în continuare este în funcție și de alți factori, ca, de exemplu, de faptul dacă produsul aderă sau nu la suprafața metalului etc., dar, din punct de vedere termodinamic, fierul ar trebui să nu se corodeze.

În concluzie, diagramele potențial-*p*H oferă o bază pentru definirea, după criterii termodinamice, dacă un metal sau substanță oarecare este sau nu stabilă într-un domeniu oarecare de potențial și *p*H, dacă am definit arbitrar stabilitatea printr-o mărime oarecare.

Pe lîngă faptul că se folosește criteriul arbitrar al concentrației ionului metalului în mediul adiacent, dificultatea utilizării practice a unor asemenea diagrame în probleme de coroziune constă și în aceea că se definește posibilitatea, din punct de vedere termodinamic, a desfășurării unor procese de coroziune, fără să se poată face nici un fel de referire la viteză. Este desigur important să știm dacă un utilaj oarecare se poate coroda în contact cu mediul în care lucrează, cel puțin la fel de important este să știm dacă nu mai corespunde scopului după un an sau după un secol, ca urmare a desfășurării proceselor de coroziune.

Judecînd după diagrama potențial-*p*H, plumbul în contact cu apa aerată la temperatura ambiantă nu este stabil, dar conductele pentru apă construite din plumb rezistă bine multe secole.

Ca urmare, trebuie făcută distincție între utilitatea unor asemenea diagrame în probleme de coroziune și folosirea abuzivă a lor. Cea mai importantă utilitate a diagramelor potențial-*p*H, în probleme de coroziune, este posibilitatea demonstrării cu ajutorul lor a faptului că instabilitatea termodinamică a metalului în condițiile date este cauza primară a coroziunii metalului și nu existența unor microelemente. Prezența impurităților pe suprafața metalului sau aliajului poate complica sau accelera coroziunea, dar nu este o condiție necesară. Este suficient, după cum am văzut, să avem fier în contact cu o soluție apoasă și, deci, să existe ioni H^+, capabili să consume electronii eliberați în reacția $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$, la un potențial mai pozitiv decît ar consuma ionul feros,

$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe$, pentru reformarea atomului de fier, ca să se corodeze fierul. Din cele patru reacții posibile

1. $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$
2. $Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe$
3. $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$
4. $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$,

în condiții potrivite de potențial și de *p*H pot avea loc cu viteză mai mare reacțiile 1 și 4, astfel încît viteza cu care trece fierul în soluție sub formă de ioni feroși să fie mai mare decît viteza cu care ionul feros se reduce. Diferența între cele două viteze reprezintă tocmai viteza procesului de coroziune.

2. COROZIUNEA OMOGENĂ

2.1. COROZIUNEA OMOGENĂ CU DEPOLARIZARE DE HIDROGEN

C. Wagner și W. Traud (lucr. cit.), lucrînd cu amalgam de zinc în mediu acid apos se puteau situa în cazul tipic al existenței microelementelor, atunci cînd cantitatea de zinc era mare, — de exemplu mai mare decît solubilitatea în mercur. Fiind mai puțin nobil, zincul se putea ioniza, formînd anodul unui element galvanic iar ionul de hidrogen se putea reduce pe zone convenabile — zone catodice. Pe măsură ce concentrația în zinc a amalgamului scade, suprafața amalgamului devine tot mai omogenă, iar autorii au observat, pe lîngă o deplasare a potențialului amalgamului spre valori mai pozitive, și o repartizare din ce în ce mai uniformă a zonelor pe care se degaja hidrogenul. La amalgame foarte diluate, cînd suprafața este foarte omogenă și degajarea hidrogenului se face pe toată suprafața și evident, de asemenea, și ionizarea zincului.

Asemenea lucrări i-au condus pe autori la ideea posibilității desfășurării proceselor anodice sau catodice oriunde pe suprafața unui metal fără a fi nevoie de delimitarea unor zone anodice și catodice. Completînd cu concluziile rezultate din

interpretarea diagramelor potențial-*p*H, ca și cu alte observații experimentale mai noi, de exemplu, faptul că zincul, oricît de pur ar fi, se dizolvă într-un acid, se poate circumscrie noțiunea de *coroziune omogenă*. Cum în cele discutate pînă acum, procesul cuplat era reducerea ionului de hidrogen (depolarizantul, cel ce se consumă, cel ce nu lasă să se polarizeze procesul cuplat cu ionizarea metalului), vorbim de *coroziune omogenă cu depolarizarea de hidrogen*.

Pentru ilustrare, să considerăm că avem un metal în contact cu soluția apoasă a ionilor săi. Între metal și soluție se stabilește o diferență de potențial pe care o numim, pe scurt, *potențial de electrod* și o notăm cu $\Delta\varphi$. Valoarea acestei diferențe de potențial este dată de cunoscuta relație a lui Nernst (vezi manuale de electrochimie). La interfața de separare metal-soluție se stabilește un echilibru dinamic, caracterizat prin faptul că numărul de sarcini ce trece în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață (densitatea de curent), într-un sens este egal cu numărul de sarcini ce trec în sens invers. Cu alte cuvinte, curentul parțial anodic i_a (sau densitatea de curent ce caracterizează viteza de ionizare a metalului) este egal cu curentul parțial catodic i_c, care caracterizează viteza procesului de reducere a ionilor de metal din soluție. Valoarea acestui curent se notează cu i_o și se numește curent de schimb.

Echilibrul global la o asemenea interfață (electrod) se scrie

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + ze, \tag{1.2}$$

sau detaliat:

Proces anodic (deelectronare)

$$\text{I. } M \longrightarrow M^{z+} + ze \text{ cu viteza } {}_1i_+. \tag{2.2}$$

Proces catodic (electronare)

$$\text{II. } M^{z+} + ze \longrightarrow M \text{ cu viteza } {}_1i_-. \tag{3.2}$$

Dacă metalul se găsește în echilibru cu ionii săi, urmează să avem

$${}_1i_+ = {}_1i_- = {}_1i_0. \tag{4.2}$$

iar în această situație, desigur, nu putem vorbi de coroziune.

Fie, acum, un metal inert (nobil) ca, de exemplu, platina, care se găsește în contact cu soluția apoasă a unui acid, soluție în care barbotăm hidrogen gazos. Pe suprafața platinei se stabilește echilibrul cunoscut

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e, \tag{5.2}$$

sau detaliat

Proces anodic (deelectronare)

$$\text{III. } H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e \text{ cu viteza } {}_2i_+. \tag{6.2}$$

Proces catodic (electronare)

$$\text{IV. } 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \text{ cu viteza } {}_2i_-. \tag{7.2}$$

La echilibru, vitezele celor două procese sînt egale, adică

$${}_2i_+ = {}_2i_- = {}_2i_0. \tag{8.2}$$

Condiția de echilibru am exprimat-o, în fiecare caz, prin egalitatea vitezei procesului catodic cu viteza procesului anodic respectiv — condiție obligatorie pentru a nu permite acumularea de sarcini pe vreunul dintre cele două medii în contact, fără a pune nici o altă condiție asupra numărului sarcinilor sau numărului și felului proceselor anodice sau catodice. Important este numai ca, prin aceeași interfață metal/soluție (dacă ne referim la curent) sau prin unitatea de interfață (dacă ne referim la densitatea de curent), să treacă același număr de sarcini elementare în unitatea de timp, în ambele sensuri.

Așadar, condiția ca o interfață de separare metal/soluție ionică să fie în „echilibru electrochimic" este egalitatea „curentului anodic parțial" cu „curentul catodic parțial"*, deci un curent exterior sau „curent net", cum se mai numește, egal cu zero.

În cazul echilibrului (1.2) am evitat, în mod deliberat, să ținem cont de faptul că soluția apoasă conține și ioni de hidrogen (H^+ sau echivalenți) și că prin coroziunea metalului, de exemplu, a zincului, rezultă H_2. Ținînd însă cont de aceasta, ajungem la concluzia că echilibrele (1.2) și (5.2) se pot stabili pe suprafața metalului (zincului) în contact cu soluția apoasă a ionilor săi. Acum urmează că oricare din cele 4 procese, I ÷ IV, poate avea loc pe suprafața zincului. Condiția de curent exterior zero, impune doar egalitatea densităților de curent anodică cu cea catodică și deci condiția devine

$${}_1i_+ + {}_2i_+ = {}_1i_- + {}_2i_- \text{ sau } I_+ = I_-. \tag{9.2}$$

* Deși notăm de obicei curentul catodic cu — spre a-l deosebi de cel anodic, mai sus și în continuare am subînțeles că lucrăm cu modulul.

Satisfacerea egalității (9.2) se poate face acum cu sau fără respectarea egalităților (4.2) și (8.2). Spre exemplu, există acum posibilitatea ca

$_1i_+ > {}_1i_-$ — dacă concomitent avem și

$_2i_+ < {}_2i_-$ — fără a contrazice egalitatea obligatorie (9.2).

Cu alte cuvinte, dacă viteza cu care ar trece zincul în soluție ca urmare a deelectronării ar fi mai mare decît viteza de reducere a ionilor de zinc din soluție, este obligatoriu ca excesul de sarcini negative, care au rămas pe metal în urma desfășurării reacției 2.2, să fie consumat de un alt proces de electronare — de exemplu a ionului de hidrogen, conform reacției (7.2).

Dealtfel se constată și experimental că, dacă introducem zinc oricît de pur într-o soluție acidă (fie că ar conține ioni de zinc sau nu) se degajă hidrogen, concomitent cu ionizarea zincului. De fapt, $_1i_-$ ar putea fi și zero, concomitent cu $_2i_+ = 0$, adică zincul să se dizolve în cantitate echivalentă cu hidrogenul molecular care se degajă.

Desfășurarea procesului ne-o putem imagina ușor cu ajutorul figurii 4.

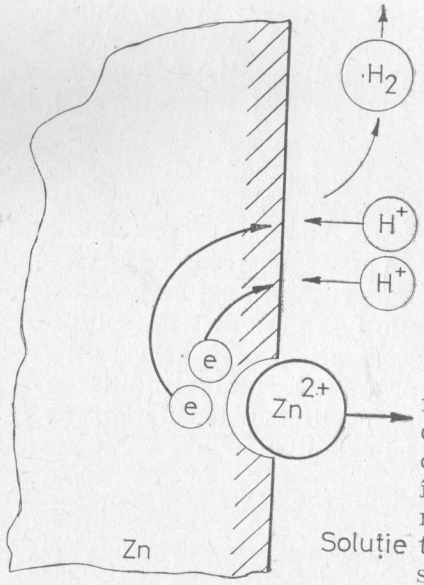

Figura 4

2.2. POTENȚIALUL ȘI CURENTUL DE COROZIUNE. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VITEZA DE COROZIUNE

Trebuie observat că, prin asemenea raționamente, ca și prin cele referitoare la diagramele potențial-*p*H, de exemplu, nu putem răspunde la întrebarea cît anume dintr-un metal sau aliaj, în niște condiții date, va trece în soluție într-un timp dat. Cu alte cuvinte, nu putem spune nimic despre „viteza de coroziune". O imagine asupra sensului în care va fi influențată viteza de coroziune de

diverși factori, care ar putea fi luați în considerare, ne-o putem face cu ajutorul unor reprezentări grafice de tipul figurii 5. Pe această figură am reprezentat curba de polarizare pentru procesul (1.2) (cazul zincului de exemplu) prin curba notată cu *a*. Această curbă este accesibilă determină-

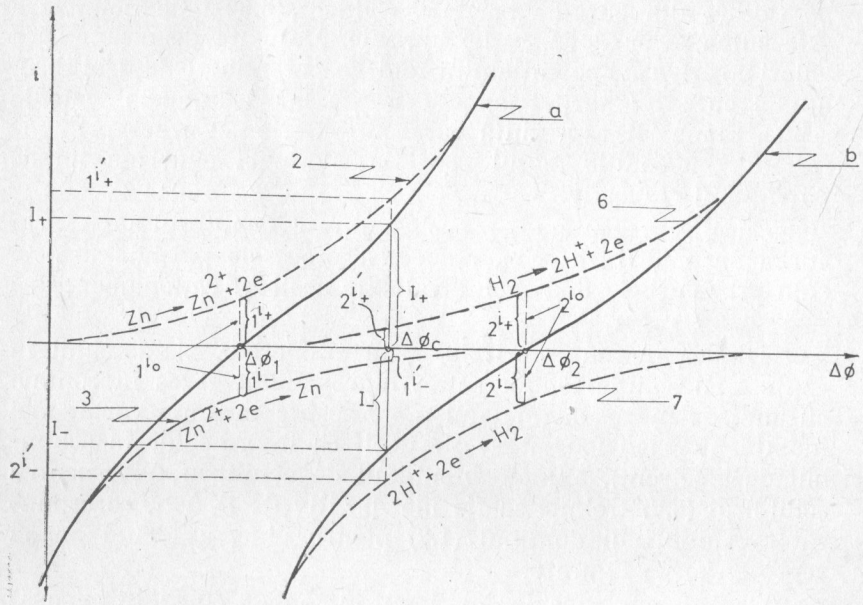

Figura 5

rilor experimentale. Ea se obține măsurînd curentul care trece între o placă de zinc, de exemplu, și un alt electrod inert, la diverse potențiale pe care le impunem zincului. În situația în care nu impunem zincului nici un potențial, curentul exterior este zero; potențialul care se stabilește — diferența de potențial între metal și soluție — îl numim potențial de echilibru. Curbele parțiale, anodică, notată pe figură cu 2 și reprezentînd procesul de tipul reacției (2.2), ca și catodică, notată cu 3, reprezentînd procesul de tipul (3.2) nu sînt accesibile experimental. Aceste curbe sînt date de relațiile Butler-Volmer și prin însumarea lor obținem curba reală de polarizare a procesului, *a*. Din relațiile Butler-Volmer știm că cea parțial anodică este asimptotă la $+\infty$ la o dreaptă paralelă cu axa curentului și la $-\infty$ la axa poten-

țialului, iar cea parțial catodică la $+\infty$ e asimptotică la axa potențialului și la $-\infty$ la o perpendiculară pe aceasta (respectiv axa curentului). Cum la potențialul de echilibru avem ${}_1i_+ = {}_1i_- = {}_1i_0$ și cum curentul de schimb este accesibil experimental, ca și potențialul de echilibru, cunoaștem și un punct pe fiecare din curbele parțiale. Evident, curba de polarizare este suma celor două curbe parțiale. Dacă ne depalsăm spre valori pozitive ale potențialului față de potențialul de echilibru, atunci curentul parțial anodic crește iar cel parțial catodic scade. Suma lor reprezintă curentul exterior ce trece prin interfața zinc/soluție (cazul considerat) atunci cînd am impus potențialul respectiv.

Dacă reprezentăm pe același grafic echilibrul (5.2) prin curba de polarizare *b*, și, respectiv, procesele parțiale (6.2) și (7.2) prin curbele 6 și 7 sînt valabile aceleași raționamente ca mai sus.

Fiindcă ne-am referit la cazuri concrete, al zincului în contact cu soluția ionilor săi și hidrogenului gazos în contact cu ionii de hidrogen (metalul inert despre care am vorbit mai înainte nu participă la reacție decît ca intermediar în schimbul de electroni), atunci potențialul de echilibru $\Delta\Phi_2$, pentru echilibrul (5.2) trebuie să fie mai pozitiv decît $\Delta\Phi_1$, corespunzător echilibrului de tipul (1.2) pentru zinc, așa cum am și reprezentat pe figura 5.

Dacă, acum, considerăm zincul în contact cu soluția apoasă ce conține Zn^{2+}, H^+ și H_2, pe suprafața lui trebuie să se stabilească același potențial (fiind vorba de un conductor metalic și curenți mici). Modul cum stabilim grafic acest potențial, rezultă din condiția de curent exterior zero în noua situație și anume, condiția (9.2). La acest potențial, notat cu $\Delta\Phi_c$, potențial de coroziune, putem determina viteza fiecăruia dintre cele 4 procese parțiale. Ridicînd o perpendiculară pe axa potențialelor și măsurînd pe această perpendiculară, între $\Delta\Phi_c$ și punctul de intersecție cu fiecare curbă parțială obținem valorile curenților parțiali ${}_1i'_+$, ${}_1i'_-$, ${}_2i'_+$ și respectiv ${}_2i'_-$. Din grafic rezultă că, acum, la acest potențial, ${}_1i'_+ > {}_1i'_-$ și ${}_2i'_+ < {}_2i'_-$, adică avem condiția necesară pentru ca metalul să se corodeze, fără a fi contrazisă condiția de electroneutralitate, deoarece este satisfăcută condiția impusă de (9.2), prin însăși construcția graficului, adică: $I_+ = I_-$.

Evident, așa cum am mai subliniat, cu ajutorul acestor grafice putem avea doar o imagine calitativă asupra proceselor de coroziune.

Folosirea în continuare a unor asemenea curbe și a factorilor care influențează viteza de coroziune implică simplificarea lor.

Considerînd că cele două potențiale de echilibru $\Delta\Phi_1$ și $\Delta\Phi_2$ sînt foarte îndepărtate, prin construcție rezultă că, la potențialul de coroziune, ${}_1i'_- = 0$ și ${}_2i'_+ = 0$. De asemenea, cu cît $\Delta\Phi_c$ este mai îndepărtat de $\Delta\Phi_1$ și $\Delta\Phi_2$ porțiunea anodică a curbei de polarizare *a* se apropie tot mai mult de curba parțială 2, iar porțiunea catodică a curbei *b* se apropie de curba parțial catodică 7. Ca urmare, după simplificare, figura 5 capătă aspectul din figura 6, unde am reținut numai ramura anodică a curbei *a* și cea catodică a curbei *b*, din figura 5.

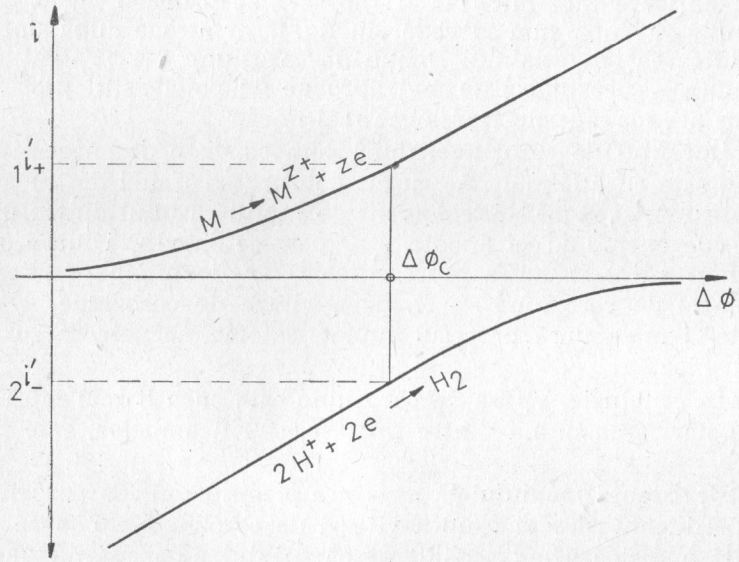

Figura 6

Dealtfel, neputînd determina experimental curbele parțiale, anodică și catodică, lucrînd cu reprezentări simplificate de felul celei din fig. 6, ne apropiem mai mult de condiții experimentale. Trasarea unor asemenea curbe parțiale nu este la îndemînă oricînd ele nici nu ar fi prea utile, întrucît, pe de

o parte, se referă, după cum se vede, la cazul unor metale pure, iar pe de altă parte, mici schimbări ai unor parametri pot aduce la schimbări însemnate a curbelor. Ca urmare, utilitatea unor asemenea curbe rămîne în deosebita ușurință și claritate cu care se poate studia și prevedea sensul în care influențează un parametru asupra vitezei de coroziune. Utilitatea unor asemenea reprezentări crește și datorită faptului că discuțiile, după cum vom vedea, sînt ușor aplicabile și în cazul general al coroziunii eterogene, ca și în cazul multor procedee de protecție.

Potențialul de coroziune, se observă (fig. 5) că se modifică odată cu modificarea suprapotențialului la desfășurarea oricăreia dintre cele patru reacții parțiale. Dacă se modifică una dintre curbele parțiale de polarizare 2, 3, 6 sau 7, se modifică și curbele de polarizare *a* sau *b*. Un proces ce decurge cu polarizare mai mică ar fi reprezentat printr-o curbă mai abruptă și, după cum se vede din fig. 5, ar atrage după sine și modificarea potențialului comun de coroziune $\Delta\Phi_c$. Potențialul comun de coroziune este mai aproape de potențialul procesului ce are loc cu polarizarea cea mai mică.

Curentul de coroziune, după cum se vede din aceeași figură, este cu atît mai mic cu cît polarizarea unuia dintre procese este mai mare. Independent de faptul că unul dintre procese, de exemplu, cel anodic, s-ar petrece cu viteză mare (polarizare mică) și curba reprezentativă ar fi aproape verticală, curentul de coroziune — și, deci, viteza de coroziune — nu poate fi mare dacă procesul cuplat, catodic, se petrece cu viteză mică.

În concluzie, viteza de coroziune este cu atît mai mică cu cît polarizarea unuia dintre procese, sau a ambelor, este mai mare.

Rezistența mediului în care are loc procesul de coroziune are influență directă asupra vitezei de coroziune. În toate cazurile anterioare am considerat că mediul adiacent metalului ce se corodează are o conductanță apropiată de a metalului și, ca urmare, nu aveam vreo cădere de tensiune prin mediu atunci cînd se desfășurau procesele culpate de coroziune. În multe situații reale, de exemplu, în cazul coroziunii atmosferice, electrolitul de pe suprafața metalului este într-un strat foarte subțire și mai mult sau mai puțin conductibil. Ca urmare, rezistivitatea mediului între locul unde se desfășoară

procesul anodic și cel catodic, ρ, poate fi însemnată*. Produsul $I\rho$, deși densitatea de curent I este mică, poate avea valori de ordinul de mărime a potențialelor la care se desfășoară procesele respective și nu mai poate fi neglijat. Pe grafic, segmentul de dreaptă, prin care am reprezentat căderea de potențial datorită rezistenței mediului, $I\rho$, se deplasează pe axa potențialului astfel ca să avem satisfăcută egalitatea vitezelor procesului anodic și catodic, $I_+ = I_-$.

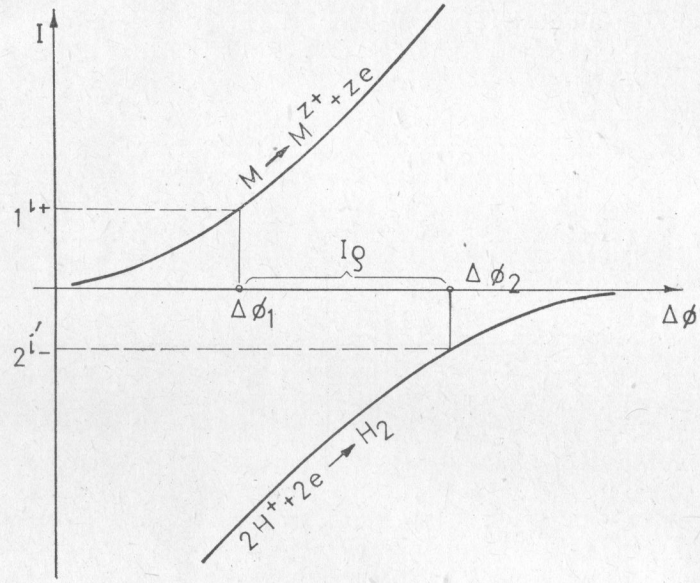

Figura 7

În figura 7 se observă că pe măsură ce produsul $I\rho$, și deci și cu cît ρ este mai mare viteza de coroziune este mai mică. Ca urmare, mărirea rezistenței mediului în care are loc coroziunea este întotdeauna favorabilă protecției împotriva coroziunii.

Influența *p*H-ului asupra vitezei de coroziune, este mai greu de generalizat, întrucît metalele cu caracter amfoter au

* Coroziunea rămîne „omogenă", în sensul că procesele respective pot avea loc oriunde pe suprafața metalului, aceasta fiind de asemenea omogenă, dar este ușor de înțeles că discuția este perfect valabilă și în cazul mai frecvent al coroziunii eterogene.

comportare mult diferită la valori mari ale *p*H-ului de cele ce nu au caracter amfoter. Din punct de vedere al modificării curbelor de polarizare și, prin aceasta, al influenței asupra vitezei de coroziune în cazul unui metal fără caracter amfoter, se pot face cîteva considerații generale.

Pe măsură ce *p*H-ul mediului adiacent metalului ce se corodează crește, adică activitatea ionului de hidrogen scade, și polarizarea procesului de reducere a ionului este mai mare. În figura 8 au fost reprezentate trei curbe de polarizare pen-

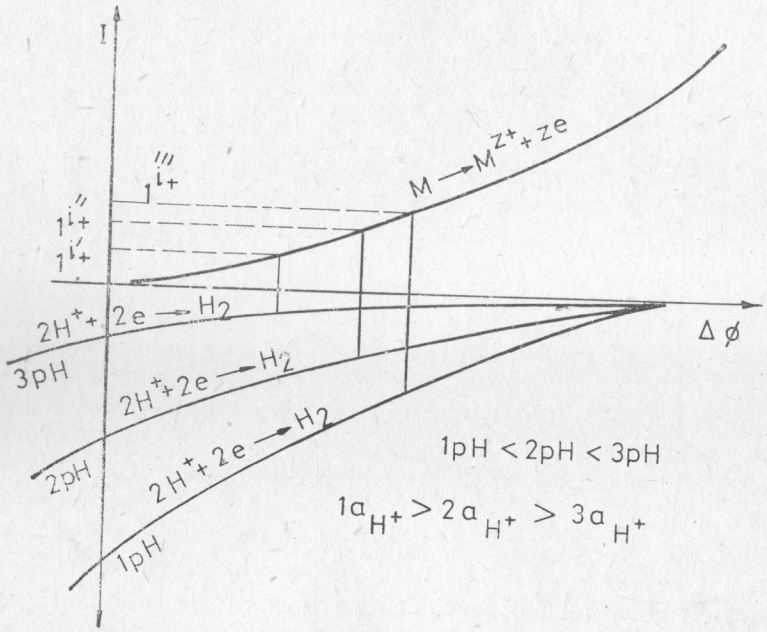

Figura 8

tru trei *p*H-uri diferite, ținînd cont de considerațiile de mai sus asupra modului cum este influențată alura curbei. Dacă procesul catodic este reducerea ionului de hidrogen — așa cum am presupus pînă acum — atunci, conform graficului 8, se observă că, pe măsură ce *p*H-ul crește viteza de coroziune a metalului scade.

Deși după cum am mai amintit, comportări caracteristice (ca cele rezultate din caracterul amfoter al unor metale) nu pot fi prinse în asemenea grafice, ele sînt utile totuși pentru o discuție cu caracter general asupra procesului de coroziune.

2.3. COROZIUNEA OMOGENĂ CU ALȚI DEPOLARIZANȚI DECÎT HIDROGENUL

Condiția necesară și suficientă pentru ca un proces de coroziune să aibe loc — aceea de a exista un proces de reducere care să se petreacă concomitent cu ionizarea metalului, dar la un potențial mai pozitiv — am considerat-o, pînă acum, satisfăcută de prezența ionului de hidrogen. Logica acestui lucru a constat în faptul că prezența apei și, deci, implicit a ionului de hidrogen are o frecvență foarte mare în procesele de coroziune. Din diagrama potențial-*p*H (fig. 2 și 3) se observă însă că cel puțin procesul de reducere a oxigenului trebuie să fie luat în considerare ca un proces catodic cuplat, frecvent în cazul coroziunii.

Reducerea oxigenului, concomitent cu ionizarea unui metal este interesantă din punct de vedere practic, deoarece majoritatea cazurilor de coroziune se referă la situații în care oxigenul este prezent, iar potențialul de reducere al oxigenului este foarte pozitiv față de reducerea hidrogenului. În mediu acid, de exemplu, diferența de potențial este de peste un volt (v. rel. 6.1 și 7.1).

Aspectul curbei parțiale de reducere a oxigenului este dictat de posibilitatea lui de acces spre suprafața metalului unde are loc reducerea lui (fig. 9). Concentrația efectivă a oxigenului la suprafața metalului este controlată de difuziune și, deci, nu depinde de parametrii electrici. Din acest motiv, parametri cum sînt temperatura, viteza relativă a mediului față de metal, presiunea parțială a oxigenului deasupra mediului de coroziune etc., sînt deosebit de importanți în stabilirea vitezei de coroziune cu depolarizare de oxigen.

După cum se observă din figura 9, odată cu deplasarea spre valori negative a potențialului, viteza de reducere a oxigenului crește numai pînă se ajunge la limita pe care o poate furniza difuziunea (și convecția) în condițiile date. Dacă con-

centrația oxigenului la suprafața metalului este C_1, atunci, după cum se vede din grafic, viteza maximă de coroziune este ${}_1i_+$. Viteza de coroziune ${}_1i_+ < {}_2i_+$, deoarece și $C_1 < C_2$, iar po-

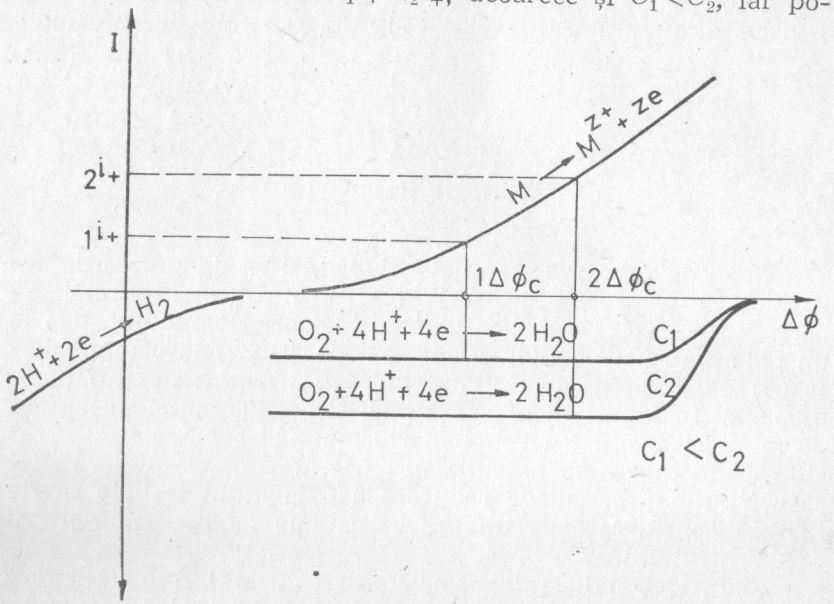

Figura 9

tențialul de coroziune ${}_1\Delta\Phi_C$ este și el corespunzător mai negativ decît ${}_2\Delta\Phi_C$.

Dacă metalul ar fi avut un potențial de echilibru mai negativ decît al hidrogenului, coroziunea ar fi putut avea loc cu depolarizare mixtă de oxigen și hidrogen, cele două procese de reducere însumîndu-se în condiții potrivite (fig. 10). În lipsa oxigenului, viteza de coroziune cu depolarizare de hidrogen ar fi fost ${}_1i_+$, mai mică decît viteza de coroziune cu depolarizare mixtă ${}_mi_+$. Se observă că, așa cum este și normal, și potențialul de coroziune ${}_2\Delta\Phi_c$, în cazul depolarizării mixte, este mai pozitiv decît ${}_1\Delta\Phi_c$, deoarece și viteza de coroziune respectivă este mai mare.

În cazul unui metal nobil, în condițiile date, cu potențial mai pozitiv decît al oxigenului (fig. 11), oxigenul nu mai poate fi „depolarizant", el nu se mai poate reduce la potențiale mai pozitive, sau mai precis, metalul nu se mai poate ioniza la potențiale mai negative decît potențialul de reducere

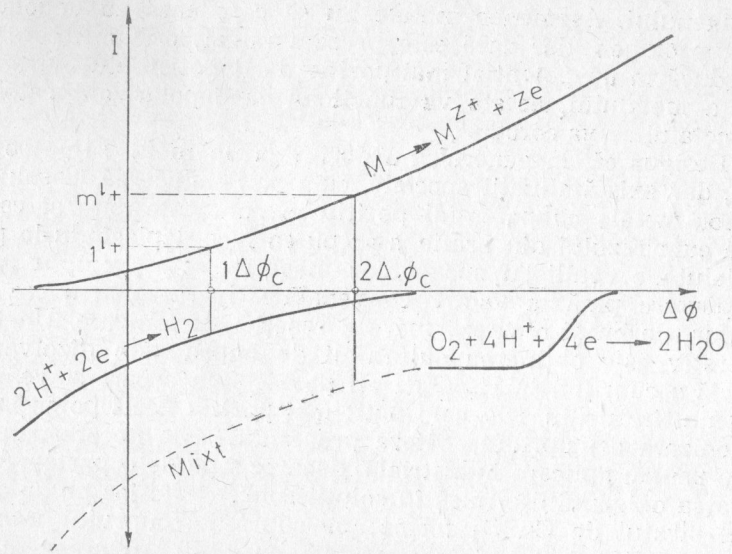

Figura 10

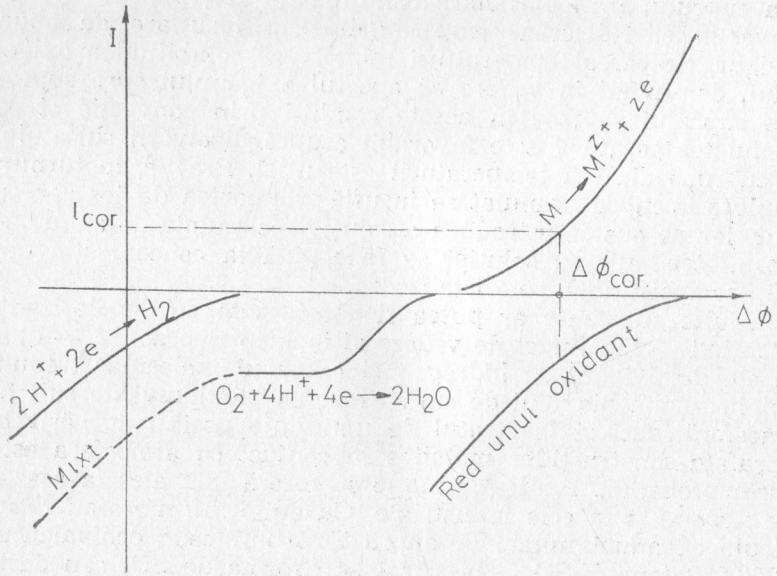

Figura 11

a oxigenului. Asemenea metale nu se corodează cu depolarizare de oxigen, dar dacă este prezent un alt oxidant, care să se reducă la un potențial mai pozitiv decît potențialul de ionizare a metalului, acesta va funcționa ca depolarizant catodic iar metalul se va coroda.

Desigur că, în general, nu dorim ca un metal să se corodeze, dar există situații speciale, cum ar fi aducerea în soluție a unor metale cu potențial pozitiv în condițiile date și care, după cum rezultă din grafic, s-ar putea face deplasîndu-le potențialul de echilibru spre valori negative, de exemplu prin complexare pînă la valori convenabile. În asemenea cazuri, desigur, dorim și o viteză mare a reacției de ionizare. Un caz ilustrativ este obținerea sulfatului de cupru prin dizolvarea directă a cuprului în H_2SO_4. Deși potențialul la care se reduce oxigenul în mediu acid este mult mai pozitiv decît potențialul de ionizare al cuprului, viteza procesului este necorespunzătoare pentru aplicare industrială, deoarece, pe de o parte, solubilitatea oxigenului e mică în soluții concentrate iar pe de altă parte stratul de $CuSO_4$ format pe suprafața cuprului împiedică accesul oxigenului la suprafața cuprului. În aceste condiții se iau măsuri de mărire a accesului oxigenului la suprafața cuprului prin barbotare continuă de aer, mărind deci și convecția și ridicarea temperaturii prin insuflare de abur. Desigur, ridicarea temperaturii micșorează solubilitatea oxigenului, dar avînd în vedere că aportul oxigenului spre suprafața cuprului se face în aceste condiții prin convecție și că efectul temperaturii este favorabil asupra dizolvării sulfatului de cupru, ridicarea temperaturii este utilă. Practic, în turnuri umplute cu cupru granulat se insuflă prin partea de jos aer cu abur, iar pe sus se introduce o soluție recirculată de sulfat de cupru. Recircularea soluției se face pînă la concentrația dorită, iar apoi $CuSO_4$ se cristalizează.

Multe substanțe ar putea fi considerate ca depolarizanți potențiali — din punct de vedere al incidenței practice — dintre ele după ionul de hidrogen și oxigenul molecular trebuie luat în seamă bioxidul de sulf. Prezența bioxidului de sulf în atmosferă, deci și în stratul de umiditate posibil de găsit la suprafața construcțiilor metalice în contact cu atmosfera este foarte probabilă. Această situație se referă mai ales la așezările urbane și la cele industriale. Cu ani în urmă, s-au făcut calcule că anual numai deasupra Parisului cade echivalentul a 200 000 tone H_2SO_4 concentrat sub formă de SO_2 sau derivați, proveniți din arderea combustibililor.

Efectul cunoscut al prezenței bioxidului de sulf, de mărire a vitezei de coroziune a unor metale, ca Fe, Cu, Zn etc., este explicat atît prin scăderea *p*H-ului odată cu dizolvarea SO_2-ului și formarea acidului sulfuros (sau sulfuric după oxidare), cît și prin posibilitatea de reducere catodică a SO_2-ului și funcționarea lui ca un depolarizant catodic.

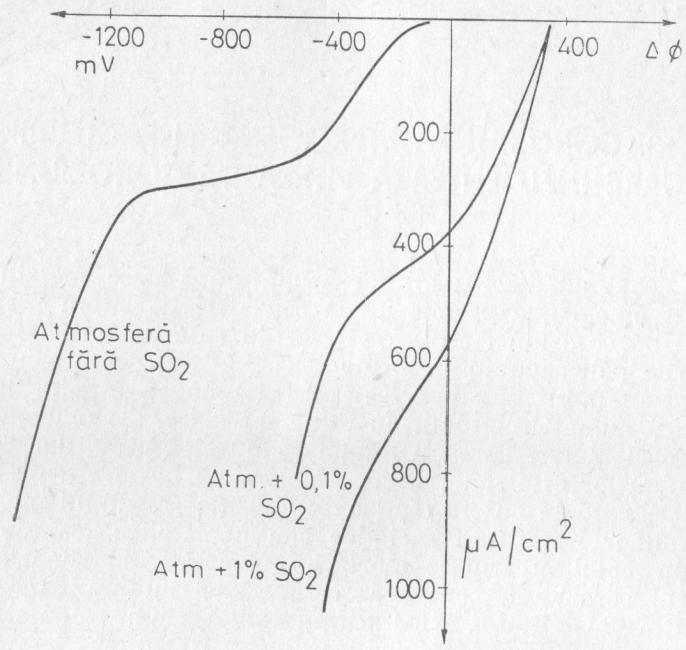

Figura 12

Aprecierea efectelor distructive ale prezenței bioxidului de sulf în atmosferă se poate face știindu-se că solubilitatea lui în soluții de electroliți este de aproximativ 1300 de ori mai mare decît a oxigenului.

Asupra produșilor rezultați prin eventuala reducere catodică a bioxidului de sulf sînt încă discuții. Sînt însă elocvente curbele de polarizare catodică realizate pe cupru ce avea pe suprafață un strat de umiditate de numai 160μ și se găsea în atmosferă de SO_2 [7], (fig. 12). Prezența în atmosferă a unei concentrații doar de 0,1% SO_2, duce la o depolarizare a procesului catodic (deplasare spre valori pozitive) de aproximativ

800 mV, iar curentul limită al procesului catodic crește de peste două ori. Aceste curbe sînt suficiente pentru a demonstra că, în cazul prezenței bioxidului de sulf, s-a modificat însăși natura substanței ce se reduce (față de cazul cînd era prezent numai oxigenul) în ciuda controverselor, care mai persistă asupra substanței ce se reduce.

3. COROZIUNEA ETEROGENĂ ȘI FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VITEZA DE COROZIUNE

Aproximarea făcută pînă acum, după care metalul era perfect omogen, a permis unele considerații asupra mecanismului de coroziune, asupra vitezei de coroziune și a factorilor principali capabili să influențeze procesul de coroziune.

Cazul unui metal perfect pur și omogen este întîlnit în practică numai în situații cu totul deosebite. De obicei se lucrează cu metale care nu numai că nu sînt pure, dar rareori suprafața lor este sau rămîne omogenă ca urmare a prelucrărilor pe care le suferă, sau a compoziției mediului etc. Prezența unor impurități metalice sau nemetalice (carbon etc.) într-un metal, a cărui comportare o urmărim din punct de vedere al coroziunii, complică situația dar nu anulează cîtuși de puțin valabilitatea celor afirmate pînă acum. Noua situație, în care metalul este impurificat, poate fi tratată ca un caz particular al metalului pur, cu observația că este și foarte frecvent întîlnită în practică.

Pentru înțelegerea mecanismului de coroziune eterogenă, să presupunem că avem imersate într-o soluție apoasă acidă de electrolit, o placă dintr-un metal nobil, de exemplu, platină și una din zinc (fig. 13). Dacă cele două plăci nu sînt legate între ele, atunci, conform principiilor expuse în cap. I, zincul se va coroda cu depolarizare de hidrogen. Platina fiind un metal nobil nu se va coroda (fig. 13 a). Dacă legăm împreună însă platina cu zincul (experimental) se constată că procesul de ionizare a zincului se intensifică, iar pe platină se degajă hidrogen (fig. 13 b). Prin această unire a celor două metale am realizat un element galvanic al cărui anod este format din

zinc, deoarece pe el are loc un proces de oxidare. Catodul este format din platină, deoarece pe aceasta are loc un proces de reducere.

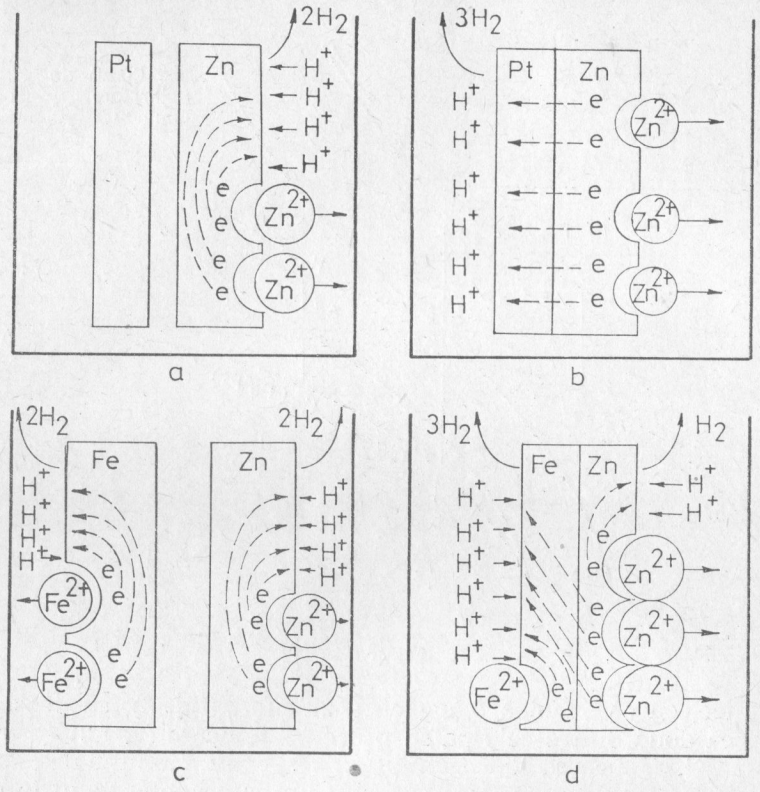

Figura 13

Intensificarea coroziunii zincului în cazul *b*, față de situația *a*, este ușor de înțeles, reprezentînd procesele ce au loc, pe un grafic de tipul celor folosite pînă acum (fig. 14). Coroziunea omogenă a zincului (cazul a din fig. 13) se petrece la un potențial notat pe figura 14 cu $\Delta\Phi_1$ și are loc cu viteza ${}_1i_+$. Platina este inertă în condițiile date, dar dat fiind faptul că este vorba de o soluție apoasă, în care se găsesc ionii H^+ și H_2 proveniți din coroziunea zincului, pe suprafața ei se stabilește echilibrul $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$. Putem reprezenta și acest echi-

libru pe același grafic la un potențial mai pozitiv decît $\Delta\Phi_1$, de exemplu $\Delta\Phi_2$.

Legînd împreună zincul cu platina (cazul b din fig. 13) ne găsim într-un caz, analog din punct de vedere al reprezentării

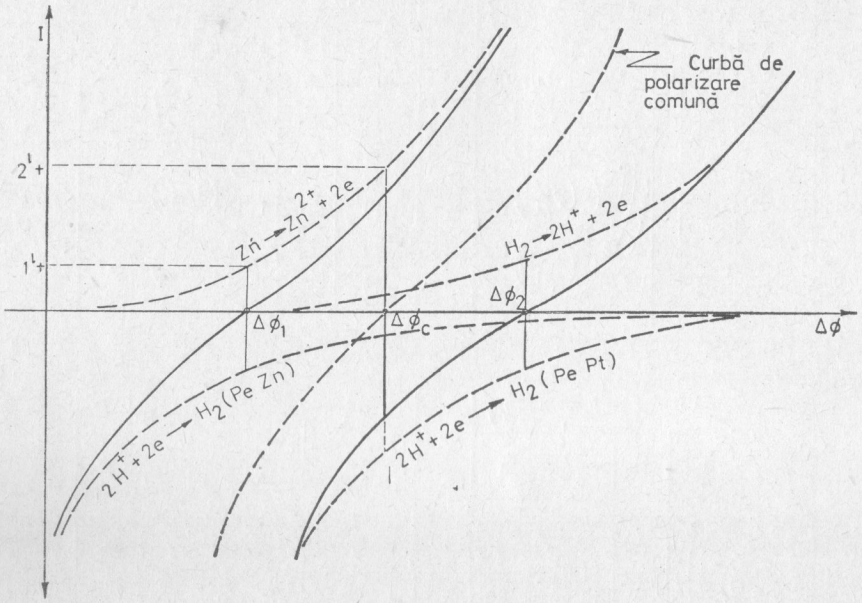

Figura 14

grafice, cu coroziunea omogenă a zincului (fig. 5), cu deosebirea că două dintre cele patru procese implicate (v. I.2) — oxidarea și, reducerea hidrogenului și respectiv a ionului de hidrogen — se vor petrece pe platină. Cum suprapotențialul la degajarea hidrogenului pe platină este mai mic decît pe zinc, el va avea loc cu viteză mare și, deci, exclusiv. Transferul electronilor de pe zinc pe platină, fiind vorba de două metale în contact, se realizează de asemenea cu viteză mare.

Potențialul comun, care se va stabili, va fi astfel ales pe grafic încît să se respecte condiția obligatorie de egalitate a vitezei proceselor anodice cu cea a proceselor catodice. Cum drept procese anodice sînt posibile ionizarea zincului și a hidrogenului (din cauza potențialului mult mai pozitiv la care are loc ionizarea hidrogenului), vom neglija acest proces. Dealtfel, pe graficul 14 se vede că, la potențialul comun $\Delta\Phi_c$,

viteza acestui proces poate fi foarte mică sau zero în funcție de poziția relativă a lui $\Delta\Phi_1$ și $\Delta\Phi_2$ și de modul cum au fost reprezentate curbele. Același raționament se poate face și referitor la procesul catodic. Conform celor arătate, în cazul coroziunii omogene și a considerațiilor de mai sus, putem însuma, cu bună aproximație, viteza procesului anodic $Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2e$, cu viteza procesului catodic, $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, în discuții calitative asupra coroziunii eterogene. Grafic, aceasta înseamnă un potențial de coroziune $\Delta\Phi_c$ mai pozitiv decît $\Delta\Phi_1$ și o viteză de coroziune a zincului, ${}_2i_+ > {}_1i_+$, mai mare decît în cazul coroziunii omogene.

Ansamblul astfel format (din zinc și platină ce se găsesc în contact într-un electrolit, adică elementul galvanic) va avea o curbă de polarizare (linie punctată pe graficul 14) care rezultă prin însumarea curbelor de polarizare pentru cazul echilibrului $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$ (pe platină) și a coroziunii omogene a zincului.

După cum se observă, ca și în cazul coroziunii omogene, odată cu deplasarea potențialului de coroziune spre valori pozitive, de la $\Delta\Phi_1$ la $\Delta\Phi_c$ (fig. 14), viteza de coroziune a zincului crește. Singura deosebire constă în faptul că acum putem deosebi „zone" pe care are loc exclusiv procesul anodic, zincul și „zone" pe care are loc exclusiv procesul catodic, platina. De aceea, acest tip de coroziune îl numim *coroziune eterogenă.*

Un caz mai real este și mai elocvent, și permite identificarea multor puncte comune, în privința unei discuții calitative, cu cazul coroziunii omogene.

Să considerăm în acest scop cazul unei plăci din fier și a uneia din zinc introduse în soluția apoasă a unui acid, la început nelegate între ele (fig. 13c). În această situație se vor coroda atît fierul, cît și zincul. Procesele de coroziune a celor două metale se pot prezenta grafic — separat — ca în figura 15. Viteza de coroziune a zincului am notat-o cu ${}_1i_+$, iar pe cea a fierului cu ${}_2i_+$. Dacă legăm între ele două metale, realizăm un element galvanic a cărui funcționare o putem studia pe graficul 15.

Potențialul comun de polarizare (adică de coroziune) a ansamblului format din cele două metale se va determina însumînd pe grafic cele două curbe de polarizare, 1 a zincului și 2 a fierului, cînd, din condiția de egalitate a vitezei proceselor anodice cu cele catodice obținem potențialul comun $\Delta\Phi_c$. La acest potențial comun de coroziune, viteza de ionizare

(deci de coroziune) a zincului va fi ${}_1i'_+ \gg {}_1i_+$, iar a fierului va scădea la o valoare foarte mică ${}_2i'_+ \ll {}_2i_+$ sau la zero, în funcție de polarizarea proceselor respective. Procesul catodic de re-

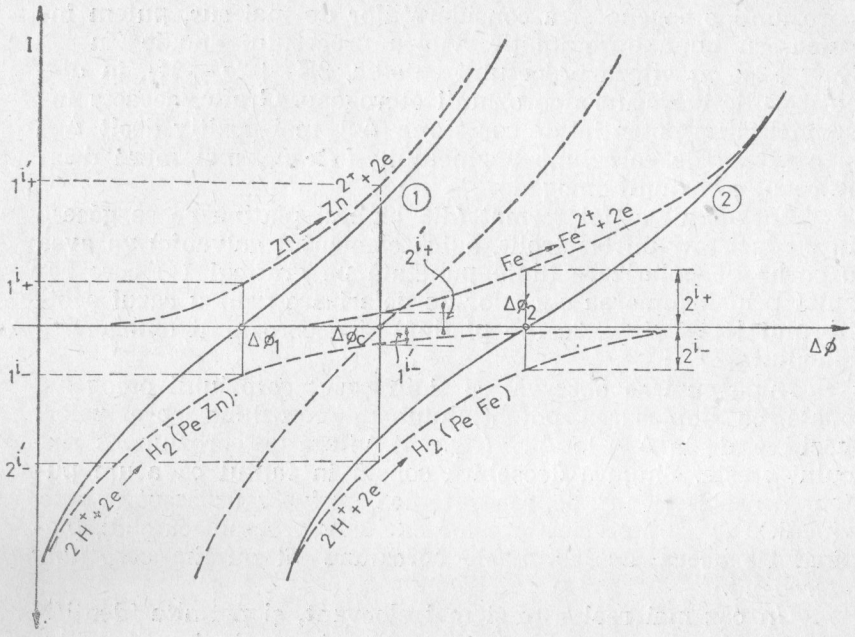

Figura 15

ducere a ionului de hidrogen se va desfășura la potențialul comun cu o viteză mai mare pe fier decît la potențialul $\Delta\Phi_2$, ${}_2i'_- \gg {}_2i_-$, și pe zinc cu o viteză mai mică decît la potențialul $\Delta\Phi_1$, ${}_1i'_- \ll {}_1i_-$.

Această situație a fost reprezentată și în figura 13d.

Am arătat pînă acum cazul unui element galvanic format dintr-un anod din zinc (deoarece pe zinc are loc un proces de oxidare, anodic) și un catod din fier (deoarece pe el are loc un proces de reducere, catodic), dar este ușor de imaginat situația în care fierul ar constitui o impuritate în zinc, formînd niște microcatozi. Dealtfel, trecerea de la funcționarea unui macroelement (fig. 13 b și d) la funcționarea unui microelement (fig. 16) la care unul dintre electrozi este format din incluziuni ale unor metale nu necesită explicații suplimentare.

Faptul că unul dintre electrozi are dimensiuni mult mai mici decît ale celuilalt va duce la polarizarea mai accentuată a lui. Curbele de polarizare pentru procesele ce au loc pe

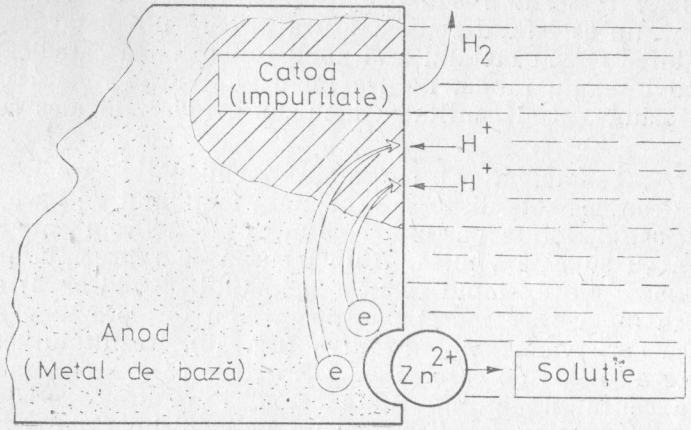

Figura 16

acest electrod se vor modifica. O asemenea modificare atrage după sine și modificarea potențialului comun de coroziune și, deci, și a vitezei de coroziune.

Din punct de vedere practic interesează îndeosebi două situații: natura incluziunii catodice și mărimea acesteia.

Influența naturii incluziunii catodice asupra vitezei de coroziune poate fi ușor intuită cu ajutorul reprezentărilor grafice de felul celor folosite pînă acum. În cazul arătat mai sus, fierul fiind incluziunea catodică, deoarece este mai „nobil" decît zincul, pe el se reduce ionul de hidrogen (procesul de depolarizare) iar zincul se ionizează (se corodează). Din graficul 15 se vede că pe măsura ce diferența între $\Delta\Phi_1$ (potențialul de coroziune a zincului) și $\Delta\Phi_2$ (potențialul de coroziune a fierului) este mai mare, cu atît e mai mare și viteza de coroziune a zincului, în cazul cînd cele două metale sînt în contact.

Lucrînd cu același metal de bază (adică $\Delta\Phi_1$ este același) și impurificîndu-l, pe rînd, cu metale din ce în ce mai nobile ($\Delta\Phi_2$ din ce în ce mai pozitiv), se observă ușor că viteza de coroziune a metalului de bază va fi din ce în ce mai mare.

În aceste considerații, pentru simplificare, am presupus că prin schimbarea naturii incluziunii catodice nu se schimbă

și alura curbelor de polarizare. Acest aspect, al modificării curbelor de polarizare, în special a celei catodice, poate fi ușor înglobat în argumentarea următoare, referitoare la: *influența suprafeței incluziunii catodice asupra vitezei de coroziune.* Evident, nu este indiferentă măsura în care un metal de bază este „infectat" cu metalul mai nobil (incluziunea catodică). Cu alte cuvinte, nu numai natura incluziunii influențează viteza de coroziune, ci și cantitatea incluziunii (dar mai ales suprafața).

Să presupunem că suprafața incluziunii catodice este mică, deoarece este dispersată în masa metalului de bază, realizînd, astfel, multe porțiuni ce funcționează drept catod, dar fiecare cu suprafață mică. Atunci curba ce reprezintă procesul catodic (de exemplu reducerea ionului de hidrogen) se va aplatiza (polarizare mare), iar potențialul de coroziune se va deplasa spre valori mai negative (fig. 15). Rezultatul este o scădere a vitezei de coroziune. Se înțelege că și scăderea efectivă a cantității de impuritate catodică implică o scădere a suprafeței zonelor catodice, dar nu obligatoriu. Compusul, de exemplu, un compus intermetalic, poate cristaliza, în procesul de elaborare a unui aliaj, în cristale mari chiar și cînd conținutul total de impurități nu este prea mare.

Asemenea considerații sînt deosebit de utile la elaborarea multor aliaje. Spre exemplu, nu este indiferent cum se repartizează carbonul în oțel la elaborare, sau cromul în carburile de crom la elaborarea oțelurilor inoxidabile (v. cap. III).

Lucrurile se petrec asemănător și în situații în care avem de-a face cu adevărate macroelemente, de pildă un nit sau un bulon de prindere executat din alt material decît materialul de bază. Astfel de situații se evită în practică, ca și altele, cum ar fi construcții din două metale diferite ce vin în contact, conducte din tronsoane din metale diferite etc. În alte cazuri, cum ar fi executarea unei suduri, lucrurile se aranjează astfel (de exemplu, prin compoziția materialului electrodului) încît sudura să formeze, ulterior, catodul macroelementului iar restul instalației să fie anod, în mediul dat. În felul, acesta suprafața catodului fiind mică în raport cu cea anodului, procesul catodic va decurge cu viteză mică (polarizare mare) deci și coroziunea restului instalației va fi mică. Dacă este vorba însă de coroziune cu depolarizare de oxigen și sîntem în situația că difuziunea oxigenului controlează viteza procesului de coroziune, natura și suprafața incluziunilor catodice nu va mai avea aceleași efecte asupra procesului de coroziune.

Efectul prezenței impurităților asupra vitezei de coroziune a făcut obiectul multor lucrări, începînd cu anul 1850, an în care De La Rive propune teoria microelementelor drept bază a proceselor de coroziune.

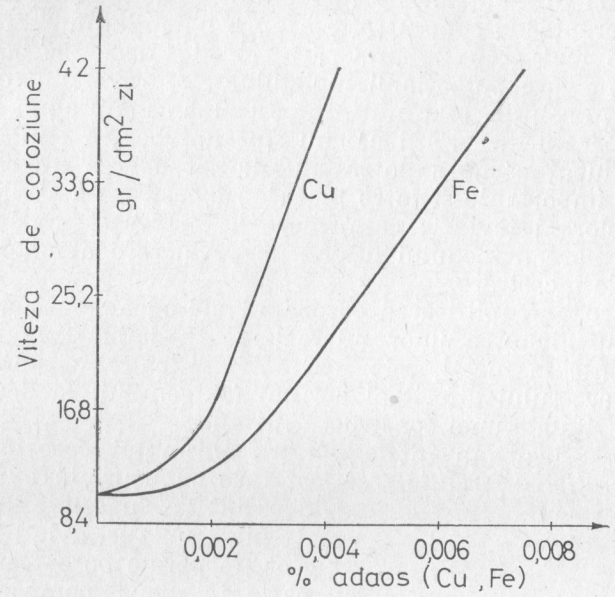

Figura 17

Cu titlu orientativ, în figura 17 se vede influența pe care o are natura impurității, cupru sau fier, și cantitatea (asimilată cu suprafața) asupra vitezei de coroziune a zincului 99,992%, în H_2SO_4 18%. După cum se vede, oricît de pur este zincul, el are o viteză destul de mare de coroziune în soluția de H_2SO_4. De asemenea, panta dreptei, în partea proporțională a vitezei de coroziune cu cantitatea de impuritate, este caracteristică impurității respective și este, evident, în funcție de suprapotențialul la degajarea hidrogenului.

Am prezentat pînă acum coroziunea ca urmare a funcționării unui element galvanic (macro sau micro element), care avea cei doi electrozi formați din două metale diferite. La fel ar sta lucrurile în orice situație în care ar exista diferențieri

de potențial pe suprafața unui metal ce se găsește în contact cu un electrolit. Diferențierile de potențial se pot datora unor prelucrări diferite (forjare, strunjire etc.) sau chiar unei compoziții diferite a electrolitului adiacent. Asemenea situații sînt foarte comune industriei chimice. De pildă, tuburile încălzitoare ale unui evaporator sînt supuse și diferențelor de concentrație și diferențelor de temperatură. Modul cum influențează diferența de concentrație asupra potențialului diferitelor zone este mai greu de prevăzut teoretic, deoarece sînt rare cazurile în care potențialul metalului este reversibil cu ionii existenți în soluție. Mai mult, întotdeauna se suprapun și efectele temperaturii, care și ele nu sînt univoce în ceea ce privește influența asupra potențialului. Pot apărea diferențe de potențial importante și între placa de încastrare a țevilor evaporatoarelor și țevi fie ca urmare a diferenței materialului, fie ca urmare a modului diferit de prelucrare a materialului în zona de încastrare.

Pentru exemplificarea coroziunii eterogene, fără a fi implicată funcționarea unor microelemente datorită impurităților prezente în metal, este foarte semnificativă și coroziunea datorită accesului diferit al aerului (oxigenului) la două porțiuni diferite ale unei construcții metalice.

Pentru ușurința înțelegerii mecanismului *coroziunii datorită aerației diferențiale* se pot face cu ușurință experiențe deosebit de sugestive. Să luăm de pildă un vas, avînd în interior un perete poros care-l împarte în două compartimente (fig. 18). În fiecare din cele două compartimente se găsește cîte o placă din același metal — oțel — și aceeași soluție de electrolit, cum ar fi o soluție 3% NaCl. Dacă legăm împreună cele două plăci în exterior, printr-un galvanometru vom constata că nu trece nici un curent. Aceasta este evident, întrucît atît cele două plăci, cît și electroliții adiacenți sînt identici, iar, ca urmare, și potențialele celor doi electrozi (plăci). Dacă însă insuflăm aer (oxigen) într-unul din compartimente, de exemplu, în compartimentul *1*, vom constata trecerea unui

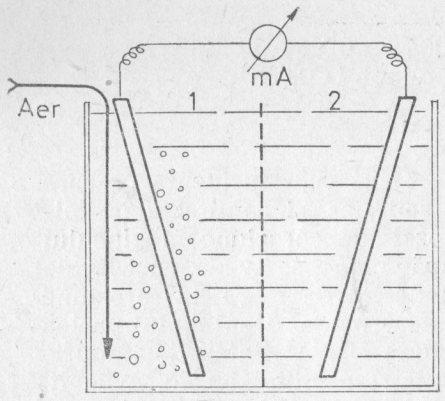

Figura 18

curent prin galvanometru. Sensul curentului în circuitul exterior va fi de la electrodul aerat spre cel neaerat, ceea ce denotă că electrodul aerat a devenit mai pozitiv decît cel neaerat. (Sensul convențional al curentului este invers sensului de deplasare al electronilor). Aceasta înseamnă că la electrodul aerat are loc un proces de reducere (deci este catod și într-un element galvanic este polul pozitiv), iar la electrodul neaerat un proces de oxidare (este anod și într-un element galvanic este polul negativ).

Pentru precizarea reacțiilor care au loc la cei doi electrozi ai elementului galvanic format în urma barbotării aerului în compartimentul 1, putem introduce în fiecare compartiment cîteva picături dintr-un reactiv numit feroxil (amestec de fenolftaleină și fericianură de potasiu). După insuflarea aerului, vom constata apariția, în compartimentul aerat, a unei culori roșii-violete, caracteristică fenolftaleinei în mediu alcalin. În compartimentul neaerat apare o culoare albastră caracteristică fericianurii feroase. În felul acesta putem preciza că în compartimentul aerat procesul de reducere era reducerea oxigenului, $O_2 + 4e + 2H_2O \longrightarrow 4OH^-$, cu formarea ionului hidroxil, iar în compartimentul neaerat procesul de oxidare era ionizarea fierului, $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$.

Elocventă în privința evoluției fenomenului este și situația în care pe suprafața unei plăci din oțel se găsește o picătură de electrolit ce conține și reactiv feroxil (fig. 19).

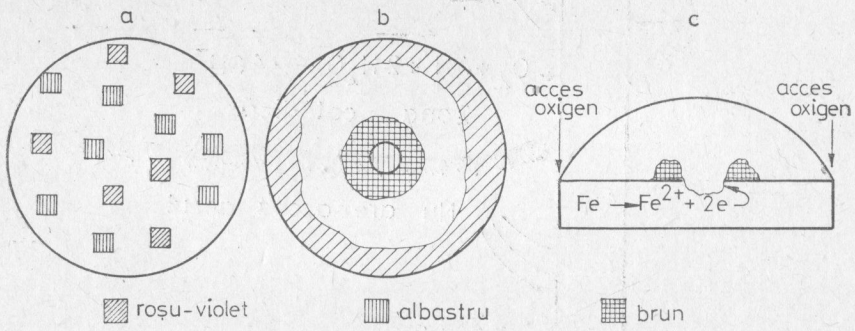

Figura 19

La început apar pete albastre și roșii distribuite la întîmplare pe suprafața udată de picătură (fig. 19a), ca urmare a reducerii oxigenului dizolvat în electrolit și a ionizării fie-

rului. Mai tîrziu, după consumarea oxigenului dizolvat, în centrul picăturii se va forma o pată albastră (fig. 19b), ca urmare a ionizării fierului, iar spre marginile picăturii un cerc roșu ca urmare a reducerii oxigenului, care are aci acces bun, stratul de electrolit fiind subțire. La întîlnirea oxigenului dizolvat cu ionul feros se poate forma un inel brun de hidroxid feric hidratat, ca urmare a oxidării ionului feros cu oxigen. Rezultatul este o adîncitură, datorită coroziunii, în centrul picăturii (fig. 19c) înconjurată de un brîu de rugină. Pe măsura trecerii timpului, rugina care înaintează dinspre exterior spre centru poate acoperi partea centrală, deoarece oxigenul ajunge pînă în centrul picăturii. Faptul că partea centrală este acoperită cu rugină nu împiedică desfășurarea procesului de ionizare și în felul acesta, se explică de ce fierul ruginește sub crusta de rugină, adeseori prezentînd mici cratere distribuite pe suprafață. Acest fel de atac, sub formă

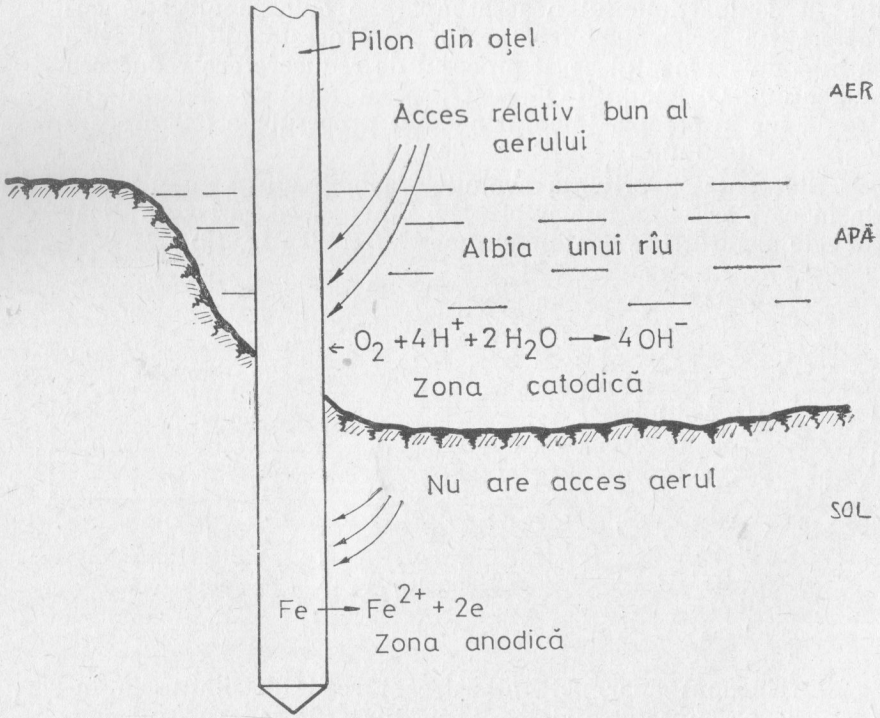

Figura 20

de mici cratere (ciupituri), este caracteristic coroziunii oțelului în atmosferă.

Acest tip de coroziune, datorită accesului deosebit al aerului la suprafața unei construcții metalice, este destul de des întîlnit în practică. Astfel, un pilon din oțel care susține un pod are zone care sînt cufundate în apă și zone care sînt cufundate în sol (fig. 20). La zonele cufundate în apă, accesul oxigenului este relativ bun, cu atît mai bun cu cît apa e mai rece și curge cu o viteză mai mare. La zonele îngropate în sol oxigenul din aer nu are acces. Ca urmare, partea din apă va funcționa ca o zonă catodică, pe ea reducîndu-se oxigenul, iar partea din sol va funcționa ca zonă anodică și se va coroda.

Rolul unor factori favorizanți ai coroziunii, cum ar fi temperatura sau viteza apei, se pune deosebit de acut în cazul unor construcții hidrotehnice în ape de munte. În aceste cazuri și temperatura apei este scăzută, solubilitatea oxigenului este mare, viteza apei este mare, ușurîndu-se mult accesul oxigenului spre metal.

Alte exemple de coroziune datorită aerației diferențiate sînt prezentate în figurile 21 și 22. În cazul unui nit sau șurub la o construcție metalică, dacă ciuperca nitului nu calcă perfect pe suprafața respectivă, pot exista zone cu acces diferit al oxigenului din aer iar nitul poate ceda. Stratul de umiditate poate pătrunde mai adînc sub pălăria ciupercii, dar oxigenul se reduce în părțile exterioare unde accesul aerului e mai bun.

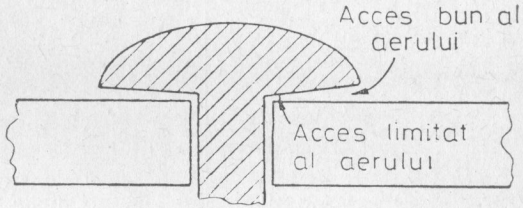

Figura 21

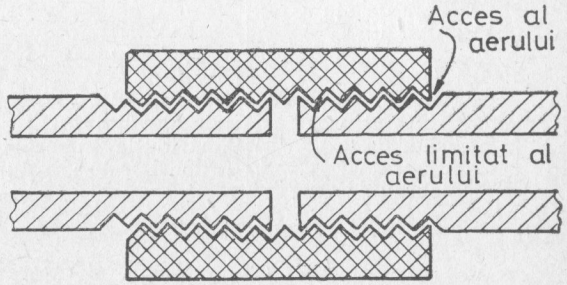

Figura 22

Și alte tipuri de îmbinări sînt periclitate de acest tip de coroziune. Spre exemplu, la o conductă îmbinată cu un manșon filetat pot exista zone la care să fie

Tabelul 1

Recapitularea principalelor cauze de neomogenitate cărora se poate datora coroziunea

Factorii	Cauzele neomogenității	Cîteva cazuri uzuale
a. Heterogenitatea fazei metalice	Prezența unor impurități metalice sau nemetalice, dar cu conductivitate electrică și care se comportă drept impurități catodice	Contactul a două metale diferite. Accelerarea coroziunii oțelului în acizi neoxidanți, datorită prezenței incluziunilor de grafit
b. Macro sau micro neuniformități pe suprafața metalică	Concentrații neuniforme în soluția solidă a aliajelor	Coroziunea aliajelor Al-Zn ca urmare a separării a unor compuși intermetalici
	Prezența unor limite de separare între cristale și restul aliajului	Coroziunea intercristalină a unor aliaje Fe-Cr, mai ales după tratare la 600—700°C. Coroziunea unor aliaje de Al și Mg
	Anizotropia cristalului	Atacul neuniform pe diferite fețe ale monocristalelor unor metale, ca Mg, Cu, Zn
c. Neuniformități submicroscopice (atomice) pe suprafața metalului	Prezența unor atomi străini în soluția solidă	Dizolvarea selectivă a Zn din soluția solidă Cu-Zn (alamă)
d. Neuniformități în filmul protector de la suprafața metalului	Discontinuități accidentale ale filmului	Acoperiri cu alte metale sau cu vopsele
	Distribuția neegală a produșilor de coroziune	Accelerarea coroziunii oțelului prin acoperirea parțială a suprafeței cu produși ai coroziunii
e. Deformații neuniforme și tensiuni interne ale metalului	Prelucrări la cald, tensiuni externe aplicate (mecanice) în timpul expunerii la coroziune	Coroziunea aparaturii încălzitoare, evaporatoare etc. Coroziunea tuturor instalațiilor a căror părți au suferit prelucrări mecanice

Tabelul 1 (continuare)

Factorii	Cauzele neomogenității	Cîteva cazuri uzuale
f. Heterogenitatea fazei lichide	Concentrații diferite în electroliți neutri la suprafața metalului (de pildă, NaCl și săruri care favorizează pasivarea $Na_2Cr_2O_7$)	Coroziunea echipamentului din industria chimică Coroziunea vapoarelor în contact cu apa mării și apă proaspătă la gurile rîurilor
	pH-uri diferite în soluția adiacentă la zone diferite ale metalului	Aparatura în industria chimică
	Concentrații diferite în oxigen, ale soluției	Diferite cazuri de aerație diferențială
g. Heterogenități ale altor factori fizici	Temperaturi diferite ale unor părți diferite a aparaturii	Cazane de abur. Refrigerente. Schimbătoare de căldură
	Distribuția neuniformă a energiei radiante	Coroziunea mai accelerată a echipamentului marin, în partea mai profund imersată în apă de mare

mai bun accesul aerului, la capătul manșonului și zone la care accesul aerului e mai slab, spre mijlocul manșonului.

În tabelul 1 sînt rezumate cîteva dintre cele mai frecvente cauze de neomogenitate la suprafața unui metal sau aliaj și care ar putea provoca desfășurarea unor procese de coroziune.

În concluzie, putem spune că din punct de vedere teoretic coroziunea datorită funcționării micro sau macro elementelor galvanice, este un caz particular de coroziune. Cauza primară a coroziunii metalelor și aliajelor rămîne instabilitatea lor termodinamică. Din punct de vedere practic însă, datorită frecvenței cazurilor de coroziune eterogenă, ca urmare a faptului că metalele și aliajele uzuale nu sînt pure, ca și datorită altor cauze de neomogenitate la suprafața metalului, coroziunea eterogenă este cazul mai frecvent întîlnit în practică.

Este de asemenea util de remarcat, în încheierea prezentului capitol, că toate argumentele referitoare la viteza de coroziune și factorii care o influențează, în cazul coroziunii omogene, rămîn valabile și în cazul coroziunii eterogene.

4. ALTE MECANISME DE COROZIUNE

Cînd un metal sau aliaj se găsește în contact cu medii neionice, mai ales oxidante (oxigen (aer), sulf, halogeni etc., dar și alte medii, cum ar fi topiturile neionice) acesta poate fi distrus, mai ales dacă și temperatura este ridicată.

Tratarea aparte a mecanismelor de coroziune pentru aceste cazuri are cel puțin două rațiuni:

— asemenea mecanisme de distrugere a metalelor ocupă un loc important în cazurile de coroziune specifice unor importante industrii, mai ales în cazul industriei chimice unde mediile agresive în stare gazoasă sînt frecvente și diverse;

— coroziunea așa-numită, pînă de curînd, chimică, termen folosit chiar în cărți recente [2, 3], necesită unele explicații.

4.1. COROZIUNEA ÎN GAZE USCATE CE CONȚIN OXIGEN

Mult timp oxidarea metalelor în medii gazoase ce conțin oxigen, în absența umidității, a fost considerată drept cazul tipic a ceea ce se numea „coroziune chimică".

Prin lucrări publicate încă acum cîteva decenii, C. Wagner a emis ipoteza mecanismului electrochimic al coroziunii metalelor în gaze uscate neionice și în alte medii neionice [8].

În contact cu oxigenul, mai ales la temperatură ridicată, orice metal comun se acoperă cu un strat de oxid. Formarea și creșterea stratului de oxid sînt foarte ușor de comparat cu funcționarea unui element galvanic. Din cauza conductibilității mai mici a mediilor în cauză — gaze, oxizi ai metalelor —, mecanismul electrochimic pare mai puțin evident, fapt ce explică păstrarea de către unii autori a termenului de coroziune chimică. Pentru ca oxidul să se formeze, trebuie să aibe loc atît ionizarea atomului de metal din metal, cît și a moleculei de oxigen. Ionizarea metalului are loc, foarte probabil, la interfața metal—oxid și, ca urmare, aceasta poate fi ușor asimilată anodului unui element galvanic, deoarece reacția $M \rightarrow M^{z+} + ze$ ce este o reacție de oxidare. Interfața oxid—aer

unde, cu multă probabilitate, are loc reacția de reducere $1/2O_2 + 2\,e \rightarrow O^{2-}$, sau o alta asemănătoare) poate fi asimilată catodului elementului galvanic. Stratul de oxid, care desparte cei doi electrozi, are rol de electrolit. Dealtfel, asemenea electroliți solizi au devenit ceva curent în electrochimie, ca, de exemplu, în tehnica pilelor de combustie. Schematic, o asemenea interfață este prezentată în figura 23.

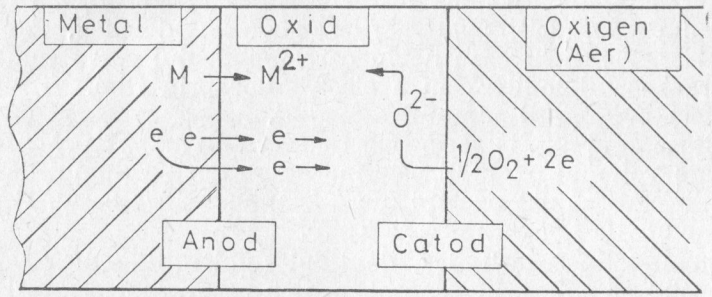

Figura 23

Faptul că stratul de oxid are o conducție ionică (anionică sau cationică sau ambele), electronică sau mixtă este o chestiune de particularitate. Caracteristica de conducere a stratului de oxid hotărăște dacă stratul de oxid crește „spre afară" sau „spre metal", ca urmare a difuziunii sau migrării ionilor de metal și a electronilor prin stratul de oxid sau a difuziunii moleculelor de oxigen prin oxid, spre metal.

Modul în care crește grosimea stratului de oxid în timp a fost studiat amănunțit. S-au stabilit trei tipuri de relații:

1) Relația lineară, cînd viteza de oxidare este constantă în timp: $dy/dt = k$ sau $y = kt + \text{const.}$, unde y este grosimea stratului de oxid, k — constantă și t — timp. Asemenea relații se aplică, de exemplu, pentru cazurile în care stratul de oxid are fisuri adînci, pînă la suprafața metalului, astfel încît mediul gazos vine în contact cu suprafața metalului. Așa se întîmplă în cazul în care volumul de oxid este mai mic decît volumul de metal din care a luat naștere și, ca urmare, „crapă". Sînt și alte cazuri în care relația lineară menționată mai sus se aplică, de exemplu, datorită unui control, prin viteza de traversare a ionilor prin oxid (cum este cazul oxidării wolframului). Dacă se oxidează mai întîi wolfram la 700—1000°C, se formează un strat poros de WO_3 iar creșterea oxidului în

timp urmează o lege parabolică (v. mai departe), volumul de oxid fiind mai mare decît volumul de metal din care a luat naştere. Paralel începe şi formarea unui strat intern de oxid, compact, de compoziţie nestabilită. Cînd viteza de formare a stratului de oxid extern, poros, devine egală cu viteza de formare a stratului intern, compact, creşterea grosimii totale urmează o relaţie lineară [9].

2) Relaţia parabolică între grosimea stratului de oxid şi timpul de formare, $dy/dt=k/y$ sau $y^2=2\,kt+\text{const.}$, este caracteristică pentru cazurile în care fenomenul este controlat de transportul ionilor sau a electronilor prin film. Viteza de creştere a grosimii filmului este deci, invers proporţională cu grosimea filmului. O asemenea relaţie este valabilă în cazurile în care volumul oxidului este mai mare decît volumul de metal din care a luat naştere (de exemplu, oxidarea Cu, Fe, Ni, Co, Cr etc. la temperatură ridicată).

3) Relaţia logaritmică, de tipul $dy/dt=k/t$, adică $y=k\ln(t/\text{const.})$, se aplică, în general, pentru cazul unor straturi fine de oxid, cum ar fi faza iniţială a oxidării. Relaţia aceasta, între grosimea stratului de oxid şi timp, a fost semnalată încă din 1922 de către G. Tamman şi alţii, pentru oxidarea de debut a foarte numeroase metale [4]. Mult discutată la început, relaţia a fost admisă datorită, mai ales, utilităţii ei în multe cazuri. S-a demonstrat că ea se aplică atunci cînd viteza de oxidare este controlată de transferul de electroni de la metal la filmul produs al reacţiei, dacă filmul este încărcat electric. Pe asemenea considerente, s-a putut calcula viteza de creştere a unor filme pe suprafaţa metalelor, pornind de la caracteristicile de conductibilitate ale filmelor, obţinîndu-se concordanţe foarte bune cu determinările experimentale.

Aceste relaţii, ca şi altele, au fost propuse, dezvoltate şi parţial explicate, înainte de a fi admis mecanismul electronic al unor asemenea reacţii, deşi mai formează şi acum obiect de studiu [10]. Dezvoltarea ideii lui Wagner asupra mecanismului electronic al oxidări metalelor în aer (oxigen), la temperaturi ridicate, sau a altor reacţii între substanţe neionice şi metale, nu a făcut decît să aducă noi argumente şi explicaţii de mecanisme. Conceptul de „coroziune chimică“ a trebuit să fie însă definitiv abandonat.

Lămurirea mecanismului de oxidare a metalelor în aer uscat, sau alte amestecuri de gaze ce conţin oxigen, mai ales la temperatură ridicată, cînd viteza de oxidare este mai mare,

a fost mult uşurată prin lămurirea în ultimul timp a structurii oxizilor.

Din punct de vedere al conductanţei electrice, oxizii metalelor, se situează, în majoritatea cazurilor, între metale şi izolatori, în clasa mare a materialelor semiconductoare.

După mecanismul de conducere, substanţele semiconductoare se împart în două tipuri:

Primul tip de semiconductoare, tipul *p* (purtători pozitivi), sînt caracterizate prin faptul că abaterea de la stoichiometrie se datoreşte lipsei cîtorva ioni metalici pozitivi, din reţeaua oxidului. Se vorbeşte, în acest caz, de reţea cu „lacune cationice“, marcate, de obicei, printr-un mic pătrat, □ , în reţea, în locul unde ar fi trebuit să fie ionul metalic. Evident, pentru menţinerea electroneutralităţii oxidului trebuie să existe nişte „goluri pozitive“, reprezentate, de obicei, printr-un cerc în jurul semnului +: ⊕ . Le-am numit „goluri pozitive“; de fapt este vorba de locuri în care se găsesc sarcini pozitive în plus (lipsă de electroni), pentru a compensa lipsurile din reţea a cationilor metalului (lacunele cationice).

Un asemenea exemplu este oxidul cupros (fig. 24), în reţeaua căruia lipsesc din loc în loc ioni cuproşi (lacune cationice □); pentru compensarea sarcinilor lipsă, apar din loc în loc ioni cuprici, goluri pozitive.

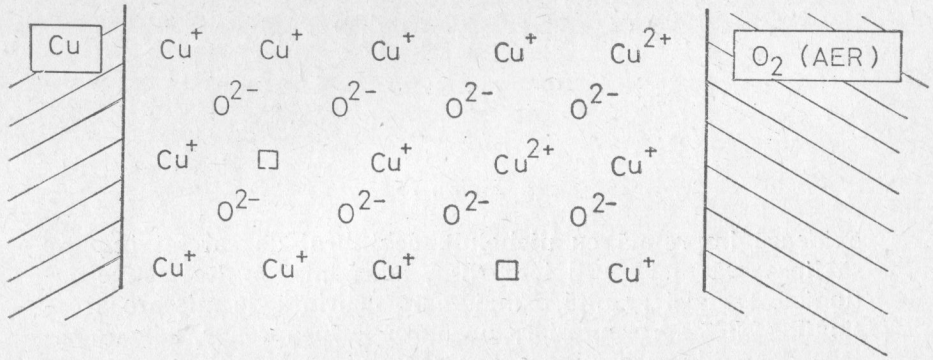

Figura 24

Tot semiconductori de tipul *p* sînt şi oxizii NiO, FeO, CoO, Bi_2O_3 şi Cr_2O_3.

În timpul oxidării cuprului, ionii cuprici, deci şi lacunele cationice, se formează la interfaţa oxid de metal — aer (oxi-

gen), adică, așa cum este și normal, acolo unde este exces de oxigen*). În continuare, ionii Cu^{2+} migrează spre suprafața metalului, proces echivalent cu deplasarea inversă a ionilor Cu^{+} și a electronilor. Urmează că, pentru acest tip de oxid, procesul care controlează viteza de oxidare este viteza de deplasare a ionului metalului și a electronilor prin stratul de oxid spre exterior. Această constatare este de o importanță excepțională pentru a putea prevedea modul în care se va comporta un metal la aliere cu altul, în cazul în care este supus oxidării. Comportarea nichelului la alierea cu crom este în acest sens un caz tipic.

Oxidul de nichel este și el un oxid cu lacune cationice. Pentru păstrarea electroneutralității rețelei, datorită lipsei unui număr de ioni Ni^{2+}, trebuie să atribuim unui număr corespunzător de ioni de nichel sarcina 3+ (fig. 25). Dacă i se adaugă nichelului un metal care are un cation cu valență mai mare decît 2 (de exemplu crom, și cîțiva atomi de crom se

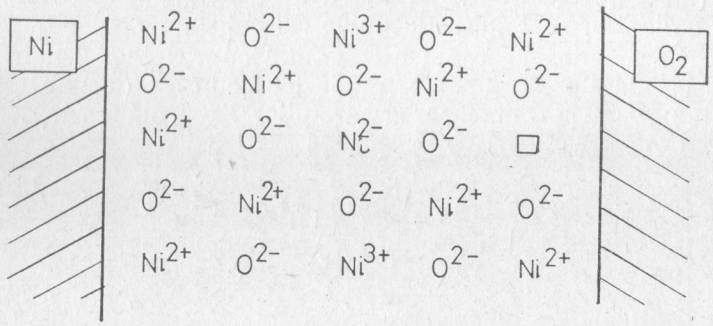

Figura 25

oxidează împreună cu nichelul), echilibrul de sarcini impune să lipsească mai mulți ioni Ni^{2+}, adică mai multe lacune cationice. De aici rezultă o mai mare ușurință de mișcare a cationilor Ni^{2+} spre exterior, din aproape în aproape, adică o viteză de oxidare mai mare a nichelului care conține crom, în comparație cu nichelul pur.

Rețeaua unui asemenea oxid se vede în figura 26.

* În cazul oxidului de cupru la 1 000°C și o presiune parțială a oxigenului de 3 mm Hg a putut fi determinat, experimental, un exces de 0,11% oxigen, adică o lipsă de ioni cuproși.

S-a verificat experimental că viteza de oxidare a nichelului aliat cu crom crește pe măsură ce se adaugă crom, pînă la limita de aproximativ 10% crom. La concentrații mai mari

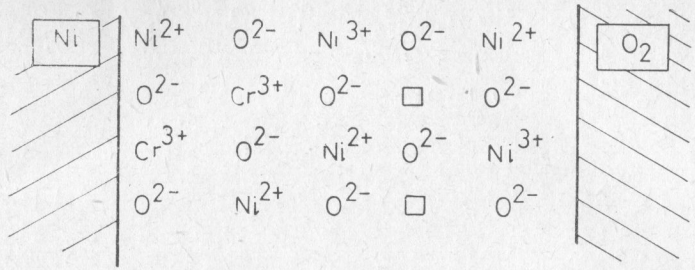

Figura 26

de crom viteza de oxidare scade, probabil datorită formării unui strat de Cr_2O_3, în loc de sau împreună cu NiO [4].

Odată cu creșterea conținutului de crom, spre exterior se formează tot mai mult Cr_2O_3, sau poate numai Cr_2O_3, astfel încît rezistența opusă la trecerea ionilor Ni^{2+} spre exterior este tot mai mare. Acesta este motivul pentru care aliaje de nichel cu crom, cu 20% crom, sînt dintre cele mai utilizate pentru construcția aparatelor și utilajelor rezistente la oxidare în condiții de temperaturi înalte. Aliajele cu sub 10% crom au o rezistență mai scăzută decît nichelul.

Dacă în rețeaua oxidului de nichel sînt substituiți cîțiva ioni de nichel bivalenți cu ioni monovalenți, de exemplu, cu Li^{+}, concentrația golurilor pozitive trebuie să crească pentru menținerea electroneutralității oxidului. Ca urmare, difuziunea ionilor Ni^{2+} spre exterior, în prezența unui număr sporit de Ni^{3+} este îngreunată mult. Lacunele cationice propriu-zise, adică locurile unde să lipsească Ni^{2+} și unde aceștia ar putea trece din aproape în aproape în drumul lor spre exterior sînt mai puține la același minus de sarcini pozitive. Locul în care ar fi trebuit să lipsească un cation Ni^{2+} este ocupat de Li^{+}, deci nu e liber, ba chiar respinge ionul ce ar urma să ocupe golul. Ca urmare, viteza de oxidare a nichelului ce conține litiu este mai mică decît viteza de oxidare a nichelului pur [11].

Al doilea tip de semiconductoare se numesc semiconductoare *n* (purtători negativi) și sînt caracterizate prin faptul că abaterea de la stoichiometrie se datorește existenței unui ex-

ces de ioni metalici în poziții interstițiale ale rețelei de oxid. În timpul oxidării, cationii interstițiali, împreună cu electronii corespunzători, ajung ușor la interfața oxid-aer (oxigen), deci viteza de oxidare este relativ mare în continuare. Asemenea semiconductori de tip *n* sînt oxizii: ZnO, CdO, Al_2O_3, TiO_2.

Rețeaua oxidului de zinc, de exemplu, este reprezentată în figura 27.

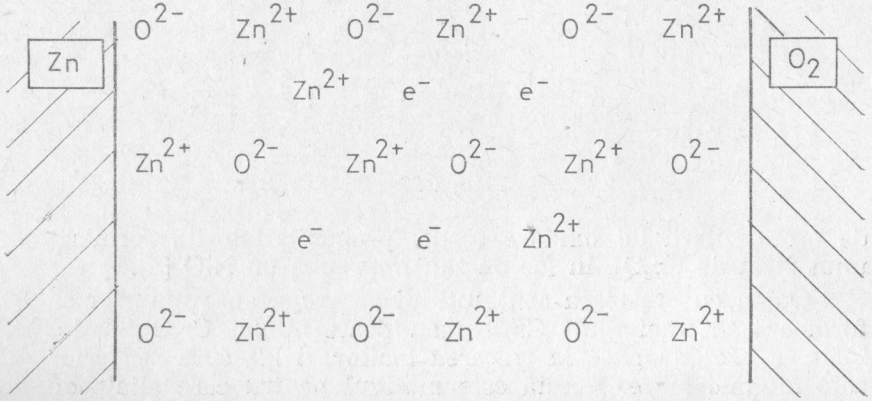

Figura 27

S-a putut determina experimental că rețeaua oxidului de zinc în aer are un „exces" de 0,02% ioni de zinc și electroni corespunzători, în poziții interstițiale. Practic, localizarea acestor cationi în exces este în partea dinspre metal.

Dacă unui asemenea oxid i se introduc cîțiva cationi cu valență inferioară, de exemplu, ioni Li^+, aceștia vor ocupa locuri în rețea iar deficitul de sarcini pozitive (excesul de sarcini negative) va fi compensat prin creșterea numărului de ioni interstițiali. Existînd mai mulți ioni de Zn^{2+} (cazul de mai sus) interstițiali și cantitatea de ioni, ce se va deplasa cu ușurință spre interfața de contact cu oxigenul (aerul), va fi mai mare, deci și viteza de oxidare e mai mare.

Adăugarea la zinc a unor mici cantități de metal cu grad de oxidare mai mare, de exemplu, aluminiul, are efect invers. Ionii de aluminiu intrînd în rețeaua oxidului în locul unor ioni de zinc vor aduce un exces de sarcini pozitive, ceea ce va face ca numărul ionilor Zn^{2+} interstițiali să scadă. De aici și viteza de oxidare mai mică a zincului ce conține aluminiu.

În alte cazuri, previziunile asupra comportării la oxidare a unui metal cu diverse adaosuri de aliere sînt mai dificile. Complicațiile se pot datora în unele cazuri (oxidarea titanului, zirconiului etc.) migrării cationilor interstițiali spre exterior, ca mai sus, și migrării ionilor O^{2-} prin „lacune anionice" dinspre oxigen (aer) spre metal. În cazul deosebit de important, din punct de vedere practic, al oxidării fierului și a aliajelor sale, complicațiile în prevederea comportării la oxidare se datorează și formării concomitente a mai multor oxizi. Oxidul cel mai sărac în oxigen, FeO (wüstita), a fost pus în evidență în straturile de oxid dinspre metal, Fe_3O_4 (magnetita), în straturi intermediare, la contactul cu oxigenul (aerul) predomină oxidul cel mai bogat în oxigen, Fe_2O_3 (hematita).

În literatura de specialitate apar multe neconcordanțe și dificultăți în interpretarea și corelarea rezultatelor și datorită diferențelor (uneori chiar foarte mici) între gradele de puritate a metalelor și aliajelor cu care se lucrează. În orice caz, atît la fier, cît și la nichel, adaosuri de crom în cantități sub 10% sînt defavorabile în ceea ce privește rezistența la coroziune în prezența oxigenului; numai la cantități de peste 20% crom se sesizează o îmbunătățire mai substanțială. Viteza de oxidare, în aer, a unor oțeluri în funcție de conținutul în crom, la diverse temperaturi se vede în figura 28. Durata încercărilor a fost de 220 ore și se referă la un oțel cu 0,5% C.

Efect de îmbunătățire a rezistenței la coroziune a oțelurilor în prezența oxigenului la temperatură ridicată (probabil tot din cauza modificării structurii oxidului și a mobilității ionilor) are și adaosul de aluminiu sau siliciu. Un oțel cu 8% Al, de exemplu, are o foarte bună rezstență la oxidare la temperaturi înalte, dar calitățile mecanice sînt de multe ori necorespunzătoare. În plus, aliajele cu conținut mare de aluminiu au o tendință foarte pronunțată de formare a nitrurilor de aluminiu (evident în prezența N_2), ceea ce duce la fragilizarea aliajului. Dacă la aliajele Fe-Al se adaogă și crom, pot fi îmbunătățite calitățile mecanice ale aliajului. De cele mai multe ori sînt de nedorit și efecte negative mici asupra calităților mecanice ale aliajului, așa că se renunță la aluminiu. Aliajele cu crom (cu cantități suficient de mari de crom) sînt satisfăcătoare, de cele mai multe ori.

În multe cazuri se pot constata și efecte cumulative de îmbunătățire a rezistenței la coroziune în prezența oxigenului. Pe lîngă crom, mici adaosuri de siliciu duc la îmbunătățirea rezistenței oțelurilor la temperaturi ridicate. Asemenea adao-

suri pot însă pricinui complicații suplimentare. Borul, de exemplu, nu are efecte asemănătoare cu ale aluminiului, așa cum ar fi de așteptat, ci duce la mărirea vitezei de coroziune a unor aliaje, chiar la temperaturi relativ moderate. Acest

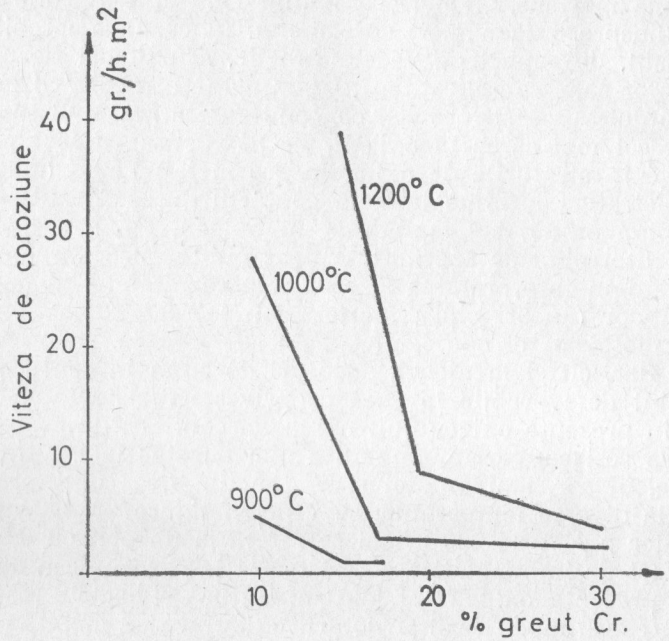

Figura 28

efect se datorește, probabil faptului că temperatura de topire a oxidului B_2O_3 este foarte scăzută (294°C) și, ca urmare, fiind lichid la temperaturi relativ joase, favorizează difuziunea ionilor sau/și atomilor, ceea ce duce la o viteză mărită de oxidare.

Viteza relativă de coroziune a cîtorva metale și aliaje în aer, la temperatura de 1204°C se vede în tabelul 2 [1].

În concluzie, oxidarea metalelor și aliajelor în contact cu oxigenul (aerul), în absența umidității, este (ca dealtfel și alte procese, v. mai departe) un proces de oxido-reducere, analog oricărui proces de coroziune a metalelor. Dacă în prima fază, atît ionizarea atomului de metal, cît și reducerea moleculei de oxigen au loc pe suprafața metalului, mai tîrziu, pe măsura

Tabelul 2

Nr.	Metal sau aliaj (metaloid)	Viteza relativă de coroziune în aer la 1 204°C
1.	Oțel 25% Cr, 20% Ni	1
2.	Siliciu	sub 0,1
3.	81% Ni, 12,5% Cr, 6,5% Al	0,3
4.	67% Cr, 33% Ni	1,9
5.	Crom	5,0
6.	Titan	29,5
7.	Zirconiu	59
8.	93% Nb, 7% Mo	88
9.	Wolfram	112
10.	Niobiu	690
11.	Tantal	1 100
12.	Molibden	1 600

formării stratului de oxid pe toată suprafața metalului, procesele de oxidare și, respectiv, de reducere, pot avea loc separat în spațiu. În această fază, ansamblul metal-oxid-aer este perfect analog unui element galvanic. Ionizarea atomului de metal poate continua să aibe loc la suprafața metalului iar, apoi, ionul să migreze prin oxid pentru a se întîlni cu ionul provenit din reducerea oxigenului. Molecula de oxigen poate accepta electronii la interfața oxid/aer, după ce aceștia au parcurs stratul de oxid. Ionul rezultat prin reducerea moleculei de oxigen se poate întîlni pe loc cu ionul metalului, sau după ce a parcurs spre interior o parte sau întreg stratul de oxid. Desigur că nu este exclusă nici difuziunea oxigenului molecular prin stratul de oxid, reducerea lui făcîndu-se mai spre, sau chiar pe suprafața metalului. În cazul formării oxidului de cupru sau argint, de exemplu, sau a sulfurii de argint (v. mai departe), creșterea filmului se face spre exterior ca urmare a deplasării ionilor de metal și a electronilor, sau a atomilor de metal, prin strat, spre exterior. Aceasta este dealtfel situația aproape generală a oxidării metalelor în gaze uscate ce conțin oxigen.

Dintre procesele de oxidare de mare interes, oxidarea fierului este cea mai discutată. Nu e lămurit încă modul în care crește stratul de oxid — probabil ca urmare a complicațiilor rezultate din amestecul de oxizi formați.

Tratarea oxizilor metalici ca niște semiconductori, așa cum sînt, face posibilă lămurirea mai deplină a mecanismului de oxidare a metalelor în gaze uscate ce conțin oxigen. Ana-

logia ansamblului metal-oxid-oxigen (aer) cu un element galvanic este completă și, ca urmare, nu există nici un temei pentru păstrarea denumirii de „coroziune chimică" pentru distrugerea metalelor prin asemenea mecanisme.

Coroziunea (oxidarea) „catastrofală" a metalelor. Cu toată cunoașterea și relativa stăpînire a proceselor de oxidare a metalelor și aliajelor în gaze ce conțin oxigen, la temperatură ridicată, se constată uneori viteze de oxidare neobișnuit de mari. Dacă în majoritatea cazurilor, pe măsură ce crește grosimea stratului de oxid viteza de oxidare scade, în prezența unor elemente de aliere viteza de oxidare poate crește în timp, de unde și denumirea de „catastrofală".

Mecanismul general se pare că este acela al formării unor oxizi cu punct de topire foarte mic, oxizi ai elementelor de aliere sau aduse odată cu combustibilii de exemplu. Asemenea oxizi topindu-se, dizolvă și oxidul relativ protector favorizînd astfel oxidarea în continuare. S-a semnalat, de exemplu, că un aliaj de cupru cu 8% aluminiu expus oxidării în aer, în prezența Mo_2O_3 și în contact cu un fir de molibden se oxidează cu o viteză mult mai mare decît în absența molibdenului (v. și Coroziunea în medii topite). Analog se oxidează cu viteză neașteptat de mare în aer și oțelurile inoxidabile în prezența unui mic procentaj de molibden sau vanadiu, sau cele ce conțin procentaje foarte mici de bor (0,04%). Vanadiul poate fi adus la suprafața metalului și odată cu produsele petroliere care se ard, știut fiind că multe asemenea produse conțin compuși ai vanadiului (organici) greu de îndepărtat.

În toate cazurile, formarea unor eutectice cu temperatură joasă de topire pare a fi cauza oxidării cu viteză mare. Astfel, punctele de topire a oxizilor V_2O_5, MoO_5 și B_2O_3 sînt, respectiv, 658°C, 795°C și 294°C, pe cînd F_3O_4 se topește la 1527°C. Eutecticele au temperaturi de topire și mai scăzute decît cele ale oxizilor. Asemenea „fluxuri" care să spele suprafața metalului de oxidul relativ protector și să o expună atacului continuu se pot forma și în alte cazuri: la arderea produselor petroliere ce conțin sulf se poate forma Na_2SO_4, ca urmare a acțiunii catalitice a oxizilor de vanadiu și fier, dacă mai conțin și săruri de sodiu. Deși temperatura de topire a Na_2SO_4 este 884°C, prezența multor oxizi sau compuși duce la scăderea accentuată a temperaturii de topire a unor asemenea amestecuri care spală mereu suprafața metalului.

Din cele expuse, rezultă că aducerea la suprafața metalului, în focarele de ardere a unor compuși ce pot forma oxizi

cu temperaturi foarte ridicate de topire ar micșora viteza de coroziune. Rezultate experimentale bune s-au obținut prin adăugarea, după acest raționament, la produsele petroliere, de săpunuri de calciu sau magneziu, care sînt solubile în produsele petroliere. Oxizii de calciu și de magneziu formați la arderea combustibilului, avînd temperaturi de topire de 2570°C și, respectiv, 2800°C duc la formarea unor cruste stabile pe suprafețele metalului expuse în focar. Mecanismul de distrugere a metalelor, este, și în acest caz, asimilat cu funcționarea unor elemente galvanice (așa cum dealtfel se va mai arăta și în continuare pentru cazul coroziunii în topituri). În cazul oxidării catastrofale a aliajelor fierului, o rețea spongioasă de Fe_3O_4, oxid care este conductor, umplută cu o topitură (electrolit) și în prezența oxigenului funcționează ca un adevărat element galvanic [12].

Este posibilă oxidarea unor metale și aliaje și după un mecanism așa-numit de *oxidare internă*. Astfel, cînd cuprul este aliat cu cantități relativ mici din metale (ca: Zn, Sn, Ti, Mn, Si, Fe, Al, Be) el se oxidează pe de o parte normal, superficial iar pe de altă parte „în interior", formînd particule de oxid înglobate. Aceste particule de oxid din interiorul aliajului sînt rezultatul difuziunii oxigenului spre interiorul aliajului și al oxidării selective a metalelor de aliere sau a unor compuși intermetalici ai acestor metale cu cuprul.

4.2. COROZIUNEA ÎN GAZE USCATE CE CONȚIN COMPUȘI AI SULFULUI

În practică, în stare gazoasă se întîlnesc mai ales SO_2, SO_3, H_2S sau compuși organici volatili. (Despre vaporii de sulf v. mai departe.) Reacțiile de distrugere a metalelor sînt asemănătoare celor ce au loc în prezența oxigenului și ca urmare, despre efectul multor adaosuri de aliere se poate vorbi în aceeași manieră. Recent, un asemenea studiu a fost, făcut de J. F. Nowok și alții, referitor la coroziunea aliajelor Ni-Cr în H_2S [13].

Legile de creștere a stratului de sulfuri sînt de asemenea analoage cazului coroziunii în prezența oxigenului și formării stratului de oxizi [14], deși de multe ori straturile de sulfuri

formate sînt foarte diverse. Spre exemplu, în vapori de sulf, pe aliajele Cu-Ni, se formează straturi foarte variate de sulfuri, în funcție de compoziția aliajului; la sub 1% Ni în aliaj se formează Cu_9S_5, la 4—40% Ni sînt 3 straturi așezate dinspre metal spre exterior astfel: $NiS/Cu_9S_5/CuS$, la 50—84% Ni straturile sînt $Ni_3S_2/Ni_7S_5/NiS/Cu_9S_5/CuS$ iar la nichel pur, $Ni_3S_2/Ni_7S_6/NiS$ [15].

O problemă aparte ridică gazele de ardere, deoarece majoritatea combustibililor conțin sulf, greu și neeconomic de îndepărtat.

La arderea unor asemenea combustibili, în exces de aer, gazele rezultate au caracter oxidant și conțin, pe lîngă SO_2, excesul de O_2, N_2, CO_2 și vapori de apă. Agresivitatea unor asemenea gaze este sporită, pe de o parte, datorită prezenței vaporilor de apă iar pe de alta, datorită posibilității formării unor eutectice a sulfurilor ușor fuzibile. Formarea sulfurilor mai ușor fuzibile decît oxizii explică și agresivitatea mai mare a gazelor cu compuși ai sulfului decît cea a gazelor cu O_2.

Gazele reducătoare sînt mai agresive în prezența produșilor cu sulf, dacă conținutul în sulf total depășește aproximativ 2 gr/m³. În asemenea cazuri apare, cu mare probabilitate, un tip de coroziune „intergranulară", datorită formării selective a unor sulfuri — de exemplu, la limita cristalelor unor compuși intermetalici. Aliajele Ni—Cr, cu peste 35% și sub 15% Cr, sînt în special susceptibile la acest tip de coroziune. S-a dovedit că principala cauză a distrugerii este — în acest caz — formarea intergranulară a sulfurii de nichel, cu temperatură de topire de numai 797°C, iar a eutecticului Ni—NiS de 645°C [16].

În alte cazuri, cauza vitezei mari de coroziune în prezența compușilor cu sulf este formarea eutecticelor metal-sulfură cu temperatură de topire relativ joasă (v. tabelul 3). Așa se

Tabelul 3

Metal	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
Temperatura de topire a metalului °C	1 495	1 850	1 083	1 539	1 136	1 455
Temperatura de topire a eutecticului. Metal-sulfură °C	877	1 350	1 070	985	1 240	645

explică creșterea bruscă a vitezei de coroziune a fierului la trecerea de la temperatura de 700° la 900°C (tabelul 4) și foarte slaba rezistență a nichelului în atmosferă de SO^2 (pînă la 100×)

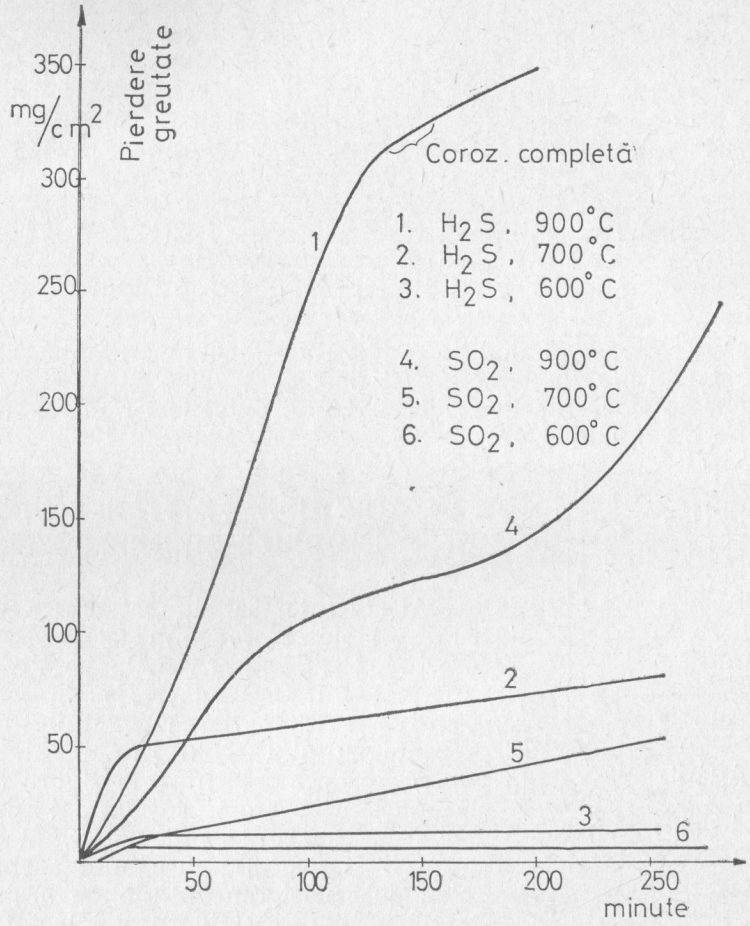

Figura 29

față de oxigen, comparativ cu cromul, de exemplu, căruia nu i se modifică, practic, viteza de coroziune la trecerea de la gaze cu oxigen la gaze cu SO_2.

Tabelul 4

Temp. °C	Metal	Creșterea în greutate în mg/cm² 24 h în atmosferă de			
		O_2	H_2O	CO_2	SO_2
700	Fe	51,1	62,2	58,7	35,4
	Cr	0,47	0,05	0,27	0,16
	Ni	0,96	0,03	0,39	92,3
	Co	3,7	0,8	2,7	59,8
	Cu	12	3,3	6,5	0,13
	W	41,2	2,1	13,9	47
900	Fe	124,3	57,5	113,3	500
	Cr	2,2	1,2	1,3	3,2
	Ni	2,8	1,4	3,6	83,7
	Co	93,1	25,9	44,3	163,3
	Cu	43,9	15,3	12,3	0,2
	W	376,2	179,2	13,9	29

Comportarea aliajului 80% Ni și 20% Cr în prezența SO_2-ului și H_2S-ului la temperaturi de 600°C, 700°C și, respectiv, 900°C este elocventă în privința rolului eutecticelor metal-sulfură (fig. 29), [16].

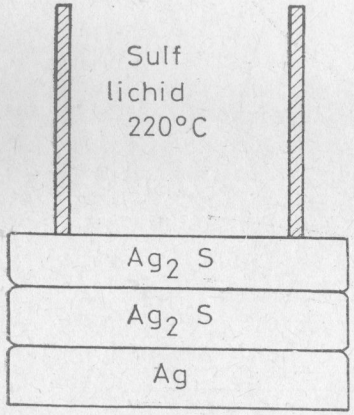

Figura 30

4.3. COROZIUNEA ÎN MEDII TOPITE NEIONICE ȘI IONICE

Foarte interesantă, mai ales pentru aspectele teoretice referitoare la coroziunea în topituri neionice, este experiența lui C. Wagner [17] în ceea ce privește comportarea argintului în prezența sulfului topit. Într-un aranjament, ca cel prezentat în figura 30 sînt puse în contact, în ordine: sulf lichid la 220°C, placă de Ag_2S, placă de Ag_2S și însfîrșit, placă din argint. Cele două plăci din sulfură de argint sînt bine șlefuite și în prealabil cîntărite. Plăcuța (tabla) din argint este, de asemenea, cîntărită înaintea începerii experienței. Dacă acest ansamblu se ține la temperatura de 220°C, sulful fiind topit, se constată ca greutatea plăcii din argint scade proporțional cu creșterea în greutate a plăcii din sulfură de argint cea mai apropiată de sulf. Greutatea plăcii intermediare de Ag_2S rămîne neschimbată.

Astfel se demonstrează că la interfața Ag/Ag_2S are loc reacția de oxidare $Ag \rightarrow Ag^+ + e$, urmată de migrarea ionilor de argint și difuziunea electronilor spre sulf. La interfața S/Ag_2S are loc reducerea sulfului, $S + 2e \rightarrow S^{-2}$, urmată de formarea „pe loc" a Ag_2S.

Valabilitatea celor de mai sus, deci și demonstrarea practică a unui mecanism electrochimic de coroziune în medii agresive neionice a fost probată și de foarte buna concordanță între viteza de formare a Ag_2S observată practic și cea calculată, pornind de la mărimi fizico-chimice, cum ar fi viteza de migrare a Ag^+ și de difuziune a electronilor.

Interesantă din punct de vedere al mecanismului este și o experiență în care, dacă se expune argint acoperit cu un strat de aur poros, atunci sulfura de argint se formează pe aur, nu pe argint. Această aparentă anomalie poate fi ușor explicată ținînd cont de faptul că transportul electronilor prin aur, pentru a ajunge în contact cu sulful, este mult mai ușor decît prin stratul superficial de Ag_2S format pe argint. Migrînd prin sulfură ionul Ag^+ va întîlni ionul S^{2-} pe suprafața aurului, sulfura progresînd dinspre argint pe suprafața aurului (fig. 31).

Pe lîngă asemenea medii topite, neionice, în foarte multe procese industriale se utilizează topituri ionice. Mecanismul electrochimic al coroziunii pentru asemenea situații este mai ușor de intuit, doar în măsura în care drept electrolit în elementul galvanic format este o topitură cu conductibilitate mai mare decît în alte cazuri. Procesul catodic de multe ori este reducerea oxigenului, dacă acesta este prezent, ca în cazul prezentat în paragraful 2.3. Dacă, de exemplu, o placă din nichel este acoperită cu un strat de borax topit (780°C), atunci, chiar dacă stratul de borax e relativ subțire și presiunea parțială a oxigenului e mare (1 atm), practic nichelul nu se corodează (fig. 32).

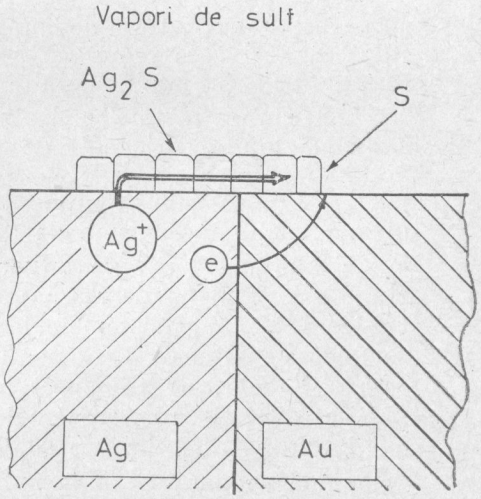

Figura 31

Dacă se aduce în contact cu nichelul un fir din platină, fir ce ajunge și în contact cu aerul (oxigenul), atunci nichelul se corodează cu viteză relativ mare. În elementul galvanic format nichelul devine anod pe el avînd loc reacția de oxidare $Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e$, iar electronii, prin platină, ajung în contact cu oxigenul reducîndu-l $^1/_2O_2 + 2e \longrightarrow O^{2-}$. Ionul de oxigen migrează mai repede prin topitură decît cel de nichel, astfel că stratul de oxid se formează pe suprafața nichelului.

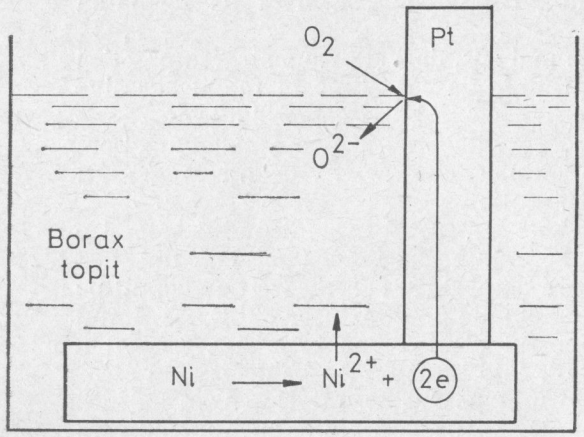

Figura 32

Un adaos de FeO (de exemplu 1%) în boraxul topit mărește foarte mult viteza de coroziune, probabil ca urmare a faptului că Fe^{2+} este redus fie direct pe catod, fie în pile locale formate pe suprafața nichelului [4].

Coroziunea metalelor și aliajelor în prezența metalelor sau sărurilor topite a devenit de mare actualitate odată cu dezvoltarea reactoarelor nucleare. Asemenea topituri, folosite ca purtători de căldură la temperaturi relativ ridicate, au pus probleme noi de mecanisme de distrugere a aparaturii metalice.

Prima problemă de anvergură a fost așa-numita „coroziune prin transfer de masă, datorită unui gradient de concentrație" apărută în sistemele la care drept purtător de căldură se folosea mercurul. Fenomenul constă în distrugerea (corodarea) sistemelor de transport a mercurului (conducte etc.) în părțile calde și depunerea metalului în părțile reci. Explicația s-a bazat pe diferența de solubilitate a fierului în mercur la cele două temperaturi de lucru. Astfel, la 700°C fierul se dizolvă în mercur în cantitate de 0,96 p.p.m. (1 parte pe milion = 1 mg/kg), iar la 25°C numai 0,015 p.p.m., adică de aproape 65 de ori mai puțin. Deși cantitatea de fier dizolvată nu e mare, la vehicularea unor cantități mari de mercur, conductele se distrug relativ repede în partea caldă și se obturează în partea rece.

Deși mecanismul acestui tip de coroziune, extins apoi și la alte cazuri cum ar fi sodiul, potasiul sau aliajele lor, sau la unele săruri topite, este pur fizic, datorită efectelor de distrugere el se încadrează în procesele de coroziune.

Remediul pentru cazul de mai sus este deosebit de interesant și anume, constă în adaosul, la mercur, a 1÷10 p.p.m. titan. Se presupune că titanul reacționează la suprafața oțelului formînd nitruri, cu azotul care a pătruns sau cu nitrurile de pe suprafața oțelului, nitruri care sînt insolubile în mercur.

Efecte asemănătoare au desigur și dizolvările selective în asemenea medii topite a unui compus intermetalic sau a unui metal de aliere. În sodiul topit, spre exemplu, a fost observată dizolvarea selectivă a carbonului din oțel etc.

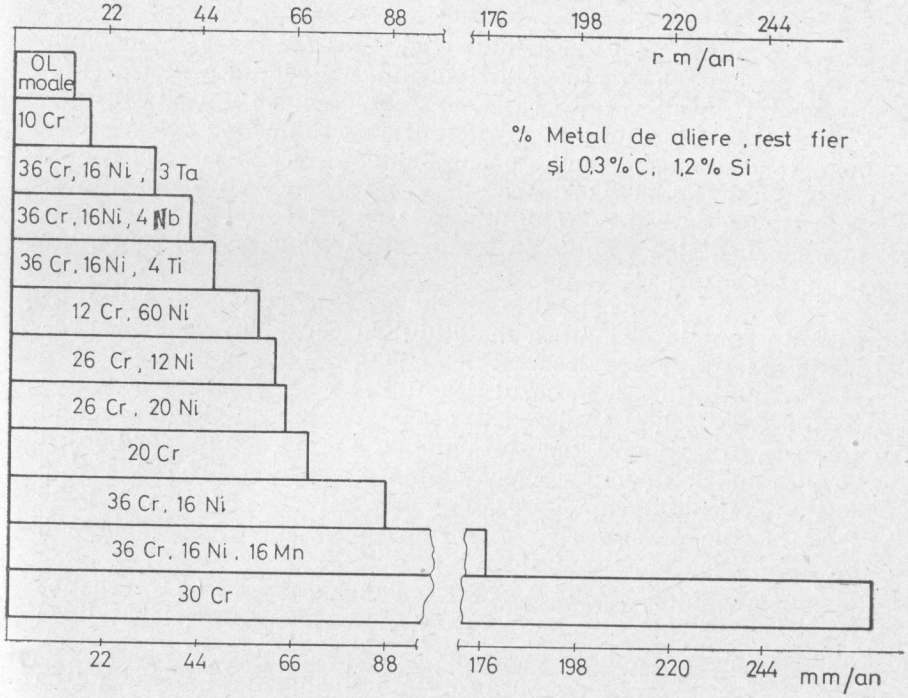

Figura 33

În cazul sărurilor topite pot apărea complicații și ca urmare a unor proprietăți ale substanței respective, cum ar fi caracterul oxidant al azotaților și azotiților, a cromaților etc. În alte

cazuri, cum este cel al halogenurilor, pe suprafața oțelului obișnuit se pot forma straturi de halogenuri cu proprietate de relativă protecție, în funcție de natura halogenurii și a metalului sau aliajului respectiv. De exemplu, oțelul moale, obișnuit, este atacat în clorură topită la 871°C de cîteva zeci de ori mai puțin ca un oțel cu mult crom (fig. 33) și de peste patru ori mai puțin ca un aliaj ce conține 26% Cr și 12% Ni.

4.4. COROZIUNEA ÎN PREZENȚA HALOGENILOR ȘI A HIDRACIZILOR LOR

Din punct de vedere industrial, cea mai mare importanță o are coroziunea în prezența fluorului, a clorului, a hidracizilor respectivi. În stare gazoasă și, evident, în lipsa umidității, mecanismul de coroziune în prezența halogenilor este perfect asemănător cu mecanismul de coroziune în prezența oxigenului. Metalul se ionizează concomitent cu reducerea halogenului, rezultînd o sare a metalului. Unele săruri astfel formate, mai ales cloruri, sînt volatile la temperaturi chiar relativ joase, iar în aceste cazuri viteza de coroziune este mare.

Complicații neașteptate poate provoca și prezența umidității, în funcție de natura metalului în cauză. În general, prezența umidității este deosebit de dăunătoare din punct de vedere al coroziunii, totuși, în cazul titanului, ea are efecte spectaculos de bune. Astfel, titanul reacționează spontan cu clorul chiar la temperatura camerei, dar sînt suficiente 0,1% apă în clor pentru ca titanul să devină perfect stabil. Explicația probabilă este formarea acidului hipocloros, care este suficient de oxidant pentru a forma pe suprafața titanului un strat de oxid compact, strat care conferă titanului stabilitate.

Asemănător, oțelul, acoperit cu un strat de Fe_2O_3, reacționează cu clorul la o temperatură mai ridicată, decît în lipsa oxidului.

Straturile de halogenură formate pe suprafața metalelor, ca urmare a unui prim atac, sînt protectoare (în cazurile în care nu sînt volatile bineînțeles); astfel se explică buna stabilitate, la temperaturi joase, a multor metale în HF sau chiar în Cl_2.

Referitor la mecanismul de coroziune pur electrochimic în mediu de halogeni, este elocventă coroziunea argintului în prezența vaporilor de iod [12]. Dacă argintul se găsește în contact cu vapori de iod la temperatură de 174°C, atunci pe suprafața argintului se formează AgI, ca urmare a reacțiilor de oxidare a argintului, $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ și reducere a iodului $^1/_2I_2 + e \rightarrow I^-$. Pe măsură ce stratul de iodură crește, ionii Ag^+ și electronii vor ajunge tot mai greu prin stratul de iodură la contactul cu vaporii de iod pentru a se putea reduce iodul și, respectiv, forma AgI. Dacă acum punem în contact cu argintul o bucată de platină, de tantal sau de grafit, se constată că se formează AgI pe suprafața Pt, Ta sau, respectiv, a grafitului, cu o viteză mult mai mare decît pe argint. Explicația acestui fenomen e ușoară dacă se ține cont de faptul că, în domeniul de temperatură de 150°C—400°C, numărul de transport al cationului în AgI este unu. Ca urmare, transportul Ag^+ spre interfața AgI/I_2 este posibilă, dar a electronului e mai dificilă. Dacă argintul se găsește în contact cu un conductor electronic electronii se vor deplasa prin acesta iar la interfața cu I_2 vor reduce iodul. Acesta se poate întîlni cu ionul Ag^+ care a venit prin AgI. Ca urmare, AgI va crește dinspre argint spre celălalt metal (care evident nu formează iodură).

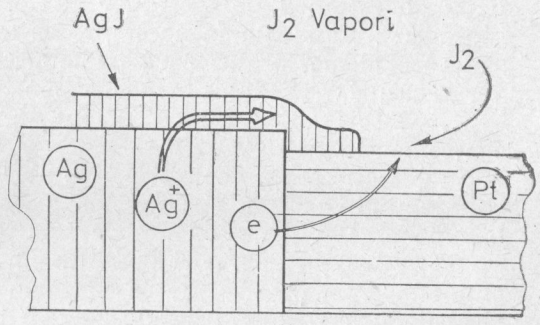

Figura 34

Evidența mecanismului electrochimic de coroziune este indiscutabilă și în cazul celorlalți halogeni, rămînînd diferită doar comportarea ulterioară a sărurilor.

4.5. COROZIUNEA DATORITĂ „FRAGILIZĂRII CU HIDROGEN", „DECARBURIZĂRII" ȘI „NITRURĂRII"

Distrugerea metalelor și aliajelor, prin aceste mecanisme, este privită în literatura de specialitate pornind de la efectele pe care le au unii compuși formați și nu de la mecanismul de

formare. În orice caz, chiar dacă ar fi să luăm în considerare numai rezultatul, distrugerea metalului sau a aliajului, fenomenele le putem încadra în procesele de coroziune. Desigur că și mecanismele de formare a compușilor responsabili de distrugere trebuie să fie tot electrochimice.

Hidrogenul este un gaz foarte frecvent întîlnit în procesele tehnologice chimice, fie vehiculat ca atare, fie în amestec cu diverse alte gaze. Ne referim la marile instalații în care se procedează la hidrogenarea cărbunilor, a petrolului, la sinteza amoniacului etc. În majoritatea cazurilor se lucrează la temperaturi de cîteva sute de grade iar presiunile sînt de ordinul sutelor de atmosfere. În asemenea cazuri se constată un mod special de distrugere, de obicei o fisurare intercristalină, care poate merge pînă la dezagregarea completă a metalului, adică pierderea completă a legăturii între cristale. Cu un termen mai uzual, acest mod de distrugere a fost numit „fragilizare cu hidrogen". Implicate în acest proces au fost mai multe reacții sau mecanisme, dintre care poate predomina cîte unul în diverse cazuri. Principalele mecanisme luate în considerare sînt:

— Decarburizare, de exemplu, în cazul oțelului și reducerea cementitei, Fe_3C.

— Formarea de soluții solide ale hidrogenului în fierul α, soluție puțin stabilă și fragilă și care, la 150°—200°C, pierde o bună parte din hidrogen și la 400°C se descompune complet.

— Apariția de fisuri de-a lungul cristalelor datorită presiunii interne, prin formarea CH_4 sau H_2O în timpul decarburizării sau, respectiv, a reducerii oxizilor (v. și decarburizarea).

— Acumularea de hidrogen în defectele de rețea, hidrogen care fie că se comportă apoi după unul din mecanismele de mai sus, fie că duce la o adevărată explozie în cazul modificării presiunii.

Desigur, fenomenele datorită cărora este distrus oțelul, ca urmare a contactului cu hidrogenul sînt mult accelerate de temperatură și presiune. Ele au loc și la temperaturi în jur de 100°C dacă presiunea e ridicată. Mai mult, este cunoscută pătrunderea hidrogenului în metale și aliaje la rece, în timpul tratamentului catodic, la galvanizare de exemplu. Rezultatul este de asemenea un depozit de metal sau aliaj cu caracteristici mecanice înrăutățite. Faptul că, în cazul oțelurilor, o mare responsabilitate în scăderea proprietăților mecanice în prezența hidrogenului o are decarburizarea, rezultă și din aceea că măsurile prin care se împiedică decarburizarea duc la micșorarea efectului de fragilizare prin hidrogen (v. mai departe).

Prezența hidrogenului poate dăuna calităților mecanice a metalelor sau aliajelor care conțin înglobat oxigen fie sub formă de oxizi, fie dizolvat ca atare. Cel mai cunoscut caz este fragilizarea cuprului. Acest fenomen se manifestă prin rupturi în jurul cristalelor astfel că atît cuprul, cît și aliajul bogat în cupru își pierd complet tenacitatea. Incluziunile de Cu_2O sînt repartizate în jurul cristalelor (așa cum se poate urmări la microscop) și în prezența hidrogenului la temperatură ridicată, hidrogenul pătrunde și reduce oxidul. Dacă însă cuprul conține sub 0,01% Cu_2O, legătura între cristale nu este distrusă.

Argintul se comportă asemănător cu cuprul. Dacă argintul conține oxigen, el devine fragil chiar și la 500°C în hidrogen. Dacă este lipsit de oxigen, argintul nu devine fragil nici la o încălzire în hidrogen la 850°C.

Este interesant de remarcat că, aurul și platina, care nu „dizolvă" oxigen, nu suferă de fragilizare la încălzire în hidrogen.

„Decarburizarea" este o problemă de mare interes practic întrucît mediile apte de a o provoca sînt frecvente în industrie, or, toate oțelurile utilizate conțin carbon și, deci, sînt apte a fi decarburizate. Decarburizarea poate fi urmare a reacției carbonului cu oxigenul, în mediu oxidant deci, sau urmare a reacției cu hidrogenul. În ambele situații, rezultatul este fie înrăutățirea calităților superficiale ale oțelului, de exemplu, a durității, dacă decarburizarea e superficială, fie fisurarea în profunzime sau chiar dezagregarea structurii cristaline.

Reacțiile responsabile de decarburizare pot fi:

$$Fe_3C + {}^1/_2O_2 \rightarrow 3Fe + CO$$

$$Fe_3C + CO_2 \rightarrow 3Fe + 2CO$$

$$F_3C + H_2O \rightarrow 3Fe + CO + H_2$$

$$Fe_3C + 2H_2 \rightarrow 3Fe + CH_4,$$

după mediul și temperatura la care au loc. Dacă decarburizarea are loc în prezența oxigenului și este, deci, urmare a oxidării cementitei, atunci fenomenul este concurent cu oxidarea metalului. Dacă viteza de difuziune a carbonului din interiorul metalului spre suprafață este mai mare decît viteza de oxidare a metalului, atunci are loc decarburizarea în profunzime. Dacă metalul se oxidează cu viteză mare, atunci are loc concomitent cu avansarea oxidării și „decarburizarea" (oxidarea carbonului

pe adîncimea respectivă), astfel că restul masei metalului rămîne nemodificat.

În cazul decarburizării, ca urmare a oxidării carbonului, în urma difuziunii lui spre exterior, adaosuri de aliere care micşorează difuziunea trebuie să ducă la stabilizarea oţelului. Asemenea adaosuri, cu efecte bune, sînt Al şi W. Efecte mai puţin bune au adaosurile de Cr, Mn, şi Co în cantităţi mici. Si, Ni şi V în cantităţi mici nu reduc decarburizarea.

„Nitrurarea" oţelurilor (în special, dar nu numai ea) este un caz de distrugere a oţelurilor asemănător, întrucîtva, fragilizării cu hidrogen şi decarburizării. Asemănător carburizării, şi nitrurarea se foloseşte ca tratament pentru îmbunătăţirea calităţilor suprafeţelor, în special a durităţii. În acest scop, în atmosferă controlată şi la temperatură ridicată se lasă să se formeze un strat de nitrură sau carbură pe o anumită adîncime, de obicei fracţiuni de milimetru.

În industrie sînt însă multe cazuri în care timpul de contact între substanţe gazoase ce pot furniza azot şi diverse construcţii metalice este mare. În aceste situaţii frontul de pătrundere a nitrurii nu mai este controlat, astfel că el înaintează în profunzime. Studii microscopice arată cum formarea nitrurii avansează pe marginile cristalelor, aşa cum este şi normal din punct de vedere energetic. La timp de contact prelungit, întreaga reţea cristalină îşi pierde complet rezistenţa. Asemenea probleme se pun în primul rînd în industria amoniacului, cît şi în alte cazuri.

Dintre aliajele rezistente la nitrurare se menţionează cele bogate în nichel, dar o bună rezistenţă nu au decît cele cu conţinut de nichel de 35% pînă la 80%.

4.6. COROZIUNEA DATORITĂ CURENŢILOR DE DISPERSIE

În unele situaţii, în care se lucrează cu curent continuu, o parte din curent, traversează materialele conducătoare — altele decît cele destinate. În asemenea situaţii pot apărea zone cu potenţiale diferite şi pot lua naştere adevărate macroelemente.

Cel mai cunoscut şi discutat caz este cel al transportului în comun cu ajutorul tramvaielor. În mod normal, în asemenea

situaţii, cum este prezentat schematic în figura 35, închiderea circuitului se face de la polul pozitiv al staţiei de redresare prin linia aeriană, motorul tramvaiului şi şina plasată pe sol, înapoi la polul negativ al redresorului. Dacă şina nu este bine

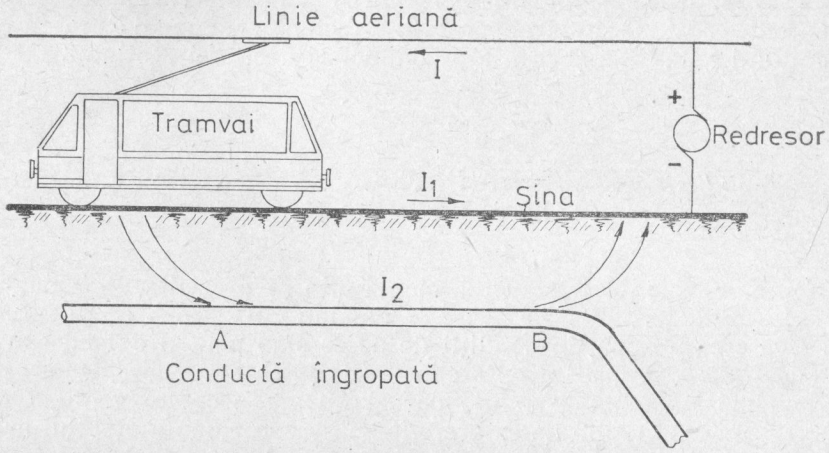

Figura 35

izolată de sol, aşa cum uşor se poate întîmpla, atunci numai o parte din curentul total I (pe figură) ce trece prin linia aeriană se va reîntoarce prin şină şi anume I_1 (pe figură). Restul, diferenţa pînă la I, adică I_2 pe figura 35, se poate reîntoarce prin sol sau printr-o conductă ce s-ar găsi îngropată paralel cu linia de tramvai. Desigur că şi conducta este mai mult sau mai puţin izolată, solul are rezistenţă mare, şinele se găsesc şi pe un strat de piatră şi, ca urmare, rezistenţa acestui circuit este relativ mare. Totuşi, dacă curentul ce trece prin şină este însemnat, poate fi important şi cel paralel, prin sol, conductă etc.

Dacă la un moment dat conducta se îndepărtează de şină, atunci circuitul se închide din nou prin sol pe porţiunea B — la şină (pe figură). În această situaţie, zona A va deveni catodică faţă de zona B şi deci conducta se va coroda în zona B. Zona B funcţionează ca un adevărat anod într-o celulă de electroliză (întrucît este la un potenţial mai pozitiv decît şina de tramvai alăturată ei şi care este mai aproape de polul negativ al sursei). În această situaţie, cu cît conducta este izolată mai bine, cu atît efectele negative sînt mai mari, deoarece dizolvarea metalului conductei se concentrează în fisuri, pori, zgîrieturi etc., defecte

ce apar obligatoriu în orice acoperire. Remediul nu poate consta, deci, decît în buna izolare a șinelor pentru a face $I_2 \ll I_1$, sau, în caz extrem, în aducerea conductei la același potențial cu șina.

Situații asemănătoare se întîlnesc și în alte cazuri în care curenți continui sînt transportați la distanță, iar închiderea circuitului e posibilă și prin alți conductori decît cei destinați.

4.7. COROZIUNEA ÎN PREZENȚA BACTERIILOR SULFATO-REDUCĂTOARE

Încă incomplet lămurită, coroziunea în prezența unor bacterii produce pagube importante instalațiilor îngropate sau care se găsesc sub apă, în condiții de acces slab pentru oxigen sau chiar deloc. Cum solurile au în majoritatea cazurilor *p*H relativ ridicat și cum în multe cazuri nu are acces oxigenul, de exemplu instalațiile de forare, viteza de coroziune a oțelului ar trebui să fie neînsemnată. Totuși, în solurile sau apele ce conțin ionul sulfat au fost observate viteze de coroziune inexplicabil de mari. Pentru prima dată în 1923 a fost propus un mecanism de coroziune, care implică activitatea unor bacterii capabile să reducă ionul sulfat la sulfhidric. Un asemenea caz a fost al bacteriilor „sporovibrio desulfuricans", o bacterie de 1—4 microni, care are forma unui bastonaș puțin curbat și care se găsește frecvent în soluri și ape. Acest tip de bacterie se dezvoltă bine în condiții anaerobe, la $p\mathrm{H}=5{,}5 \div 8{,}5$. Unele varietăți se dezvoltă bine în ape naturale, deci chiar în condiții de relativă aerare, în ape subterane și chiar în apă de mare. Există specii de bacterii care se pot dezvolta chiar în sol, la adîncimi foarte mari, și temperaturi relativ ridicate de 60°—80°C [18, 19]. Aceste bacterii reduc ușor sulfații anorganici în sulfuri, în prezența hidrogenului sau a materiilor organice, creînd condiții pentru desfășurarea procesului de coroziune a oțelului. De remarcat că, pe lîngă determinarea directă a unui proces electrochimic de coroziune a oțelului, asemenea bacterii, prin activitatea lor duc și la crearea a cel puțin următoarelor condiții favorabile distrugerii metalului:

— schimbarea proprietăților fizico-chimice a solului în porțiunile de activitate a lor și apariția unor macroelemente galvanice;

— deteriorarea acoperirilor de protecție a instalațiilor îngropate, în special a acoperirilor de natură organică.

Pentru explicarea mecanismului de accelerare a coroziunii în prezența bacteriilor sulfato-reducătoare, se asociază activitatea biologică a acestora cu reducerea anionului sulfat, după următoarea reacție globală:

$$SO_4^{2-} \longrightarrow S^{2-} + 2O_2.$$

Cum însă în asemenea cazuri nu se acumulează oxigen, se presupune atît utilizarea lui în metabolismul microorganismului, ceea ce le face să fie active în condiții anaerobe, cît și consumarea parțială a oxigenului ca depolarizant catodic. Prezența ionului S^{2-} accelerează coroziunea prin deplasarea potențialului oțelului spre valori negative și, chiar în acest fel, poate face posibilă desfășurarea coroziunii cu depolarizare de hidrogen.

Ionul S^{2-} este utilizat, de asemenea, la formarea protoplasmei microorganismului. Cel ce se găsește ulterior sub formă de sulfură feroasă poate proveni și din descompunerea bacteriilor, după încetarea activității lor biologice. Din această cauză, produsul de coroziune al oțelului în asemenea cazuri conține, pe lîngă oxizi feros și feric hidratați, și sulfură de fier în proporție de 1/4—1/2 din total.

Bioactivitatea bacteriilor se realizează atît pe seama oxidării substanțelor organice din sol, cît și pe seama oxidării hidrogenului molecular sau atomic.

Procesele ce au loc la coroziunea oțelului în condiții anaerobe și în prezența bacteriilor sulfato-reducătoare, mai ales în soluri bogate în sulfați, pot fi rezumate, deci astfel:

1. Procese biologice:

$$SO_4^{2-} \longrightarrow S^{2-} + 2O_2$$
$$2H + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O.$$

2. Proces anodic:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e.$$

3. Procese catodice:

$$1/2O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^-$$
$$H^+ + e \longrightarrow H.$$

4. Procese chimice secundare:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$
$$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow FeS.$$

Deci, ca rezultat al activității biologice a bacteriilor, apar depolarizanți catodici (O_2) sau se creează posibilități de decurgere a procesului catodic de depolarizare cu hidrogen.

Prin eliberarea energiei în procesul de oxidare biologică a hidrogenului produs în procesul de depolarizare catodică, bacteriile obțin energia necesară atît existenței, cît și pentru desfășurarea procesului biologic endoterm de reducere a sulfaților.

Protecția catodică (v. mai departe), care duce la modificări importante de *p*H în jurul metalului și formarea unui mediu reducător, duce la încetarea completă a activității acestor microorganisme. Unele bactericide au efect bun — în special sînt utile, tanații, telurații, seleniurile, ortonitrofenolul, bromura de cetilpiridină.

Capitolul II

TIPURI DE COROZIUNE

Principalele mecanisme de coroziune expuse în capitolul anterior pot decurge concomitent sau nu în funcție de alte condiții, cum ar fi mediul înconjurător etc.

În atmosferă sau în sol, de exemplu, poate diferi mecanismul de distrugere a metalelor. Și în atmosferă, în funcție de compoziția acesteia, pot exista diferențe mari. Modul cum se propagă distrugerea (coroziunea) are o importanță deosebită pentru caracterizarea unui metal sau aliaj, ca rezistent la coroziune sau nu în niște condiții date.

Există mai multe criterii de clasificare a tipurilor de coroziune. De mai largă circulație sînt clasificările:

— după aspectul sau felul distribuției atacului;

— după mediul în care are loc atacul.

1. CLASIFICAREA TIPURILOR DE COROZIUNE DUPĂ ASPECTUL (FELUL) DISTRIBUȚIEI ATACULUI

Distribuția zonelor de atac, la suprafața sau în masa metalului, este tot atît de importantă ca și viteza de coroziune, în stabilirea rezistenței la coroziune a metalelor și aliajelor. În-

tr-adevăr, judecînd prin prisma distrugerii calităților unei construcții sau utilaj, nu este tot una dacă o anumită cantitate de metal a fost distrusă de pe o suprafață de metal într-un timp dat, sau de pe a suta parte din suprafața respectivă. O cantitate infimă de metal distrusă, pe o porțiune mică, poate scoate din funcțiune un utilaj oricît de mare, pe cînd aceeași cantitate de metal distrusă, dacă e repartizată uniform pe întreaga suprafață, poate să nu afecteze cu nimic timp îndelungat calitățile utilajului.

După aspect sau felul distribuției, există cîteva zeci de tipuri de coroziune. Cel puțin două subdiviziuni mari pot fi făcute:

— coroziunea uniformă,
— coroziunea localizată.

1.1. COROZIUNEA UNIFORMĂ

Acest tip de coroziune se referă la coroziunea în urma căreia distrugerea este repartizată uniform pe toată suprafața utilajului sau a construcției metalice. Viteza cu care metalul este corodat, „viteza de pătrundere" deci, poate fi mai mică sau mai mare în funcție, cel puțin, de natura metalului sau aliajului respectiv, de condițiile în care se găsește, de felul produșilor ce iau naștere la suprafața corodată și de modul în care aderă acești produși.

Coroziunea uniformă este cel mai puțin periculos tip de coroziune, întrucît prin măsurători făcute pe probe anterioare sau expuse în paralel cu funcționarea utilajului în cauză se poate extrapola în timp, cu aproximație bună, comportarea utilajului respectiv.

Viteza acestui tip de coroziune se exprimă prin viteza de penetrație (de exemplu, în mm/an) sau prin pierderile de greutate pe unități de suprafață și timp. În marea majoritate a cazurilor se folosesc unitățile mm/an și, respectiv, $mg/dm^2 \cdot zi$. Pentru oțel, de exemplu, o viteză de coroziune de 0,125 mm/an înseamnă o pierdere în greutate de 25 $mg/dm^2 \cdot zi$ și este aproximativ viteza de coroziune în apa de mare.

O remarcă specială trebuie făcută pentru termenul viteză de coroziune. Indiferent cum s-ar exprima viteza de coroziune,

trebuie specificat întotdeauna timpul la care se referă datele respective. Cu foarte rare excepții, viteza de coroziune este mult mai mare la început. După formarea unor produși ai coroziunii ea scade. Excepțiile se referă la condiții deosebit de agresive, de exemplu, atacul cuprului cu HNO_3 sau la alte cazuri în care produsul de coroziune este mereu spălat sau dizolvat de pe suprafața metalului, încît acesta este mereu în situația inițială de expunere.

Cazuri tipice de coroziune uniformă sînt atacurile pe care le suferă unele metale în medii foarte agresive față de ele (fierul în HCl, aluminiul în alcalii puternice sau cuprul în HNO_3 etc.). Tot uniformă este, de obicei, și coroziunea oțelului în atmosferă (v. mai departe). În acest caz, produșii ce iau naștere la suprafață hotărăsc viteza ulterioară de coroziune și distribuția ulterioară a atacului.

Datorită caracterului neinsidios al acestui tip de coroziune, de multe ori se iau măsuri potrivite pentru a transforma alte tipuri de coroziune în coroziune uniformă. Una dintre aceste măsuri, cum va rezulta și din capitolul următor, este repartizarea cît mai uniformă a eventualelor incluziuni catodice din metal sau aliaj. În acest fel se evită posibilitatea desfășurării concentrat a atacului și, deci, durata de funcționare a utilajului se prelungește.

1.2. COROZIUNEA LOCALIZATĂ

În general, coroziunea localizată nu este un tip unitar de coroziune decît din punct de vedere al repartiției atacului la suprafața sau în masa metalului. Există foarte multe tipuri de coroziune care sînt, de obicei, incluse în ceea ce putem numi coroziune localizată, astfel încît nu există în literatura de specialitate un punct de vedere comun asupra acestei clasificări. Aici am reținut un mod de clasificare după care acest tip de coroziune îl putem împărți în:

a) coroziune localizată concentrată și
b) coroziune localizată intercristalină.

a) **Coroziunea concentrată** poate fi prezentă pe suprafețe foarte mici, încît poate fi numită coroziune *în puncte*. Poate fi pe suprafețe de ordinul cîtorva milimetri pătrați, încît să o

numim *în pete*, sau extinsă pe porțiuni mai mari, dar numai într-o parte a utilajului, încît să o numim *în zone*.

Coroziunea în puncte și în pete este caracteristică mai ales metalelor și aliajelor care, în condițiile date de exploatare, se pot pasiva. Din diverse cauze însă, în anumite locuri, pelicula pasivatoare se poate fisura sau străpunge astfel că metalul se corodează. Străpungerea peliculei se poate datora unor cauze fizice sau prezenței în mediul înconjurător a unor ioni, cum ar fi Cl^-.

Extinderea acestor suprafețe atacate și adîncimea de pătrundere sînt caracteristice aliajului și condițiilor în care acesta se găsește. Astfel, oțelul obișnuit îngropat în sol suferă cel mai adesea o coroziune în puncte sau pete care nu sînt prea profunde față de stadiul de coroziune a restului suprafeței. Oțelurile inoxidabile suferă în apă de mare o coroziune în puncte foarte profundă. Tendința pronunțată a acestor oțeluri de a se pasiva este deranjată de prezența cantității mari de ioni de clor, care duc la străpungerea peliculei pasivatoare din loc în loc.

Acest tip de coroziune concentrată este deosebit de periculos, deoarece mici cantități de metal distruse pot scoate din uz instalații întregi. Mai mult, datorită faptului că adînciturile sînt, de obicei, acoperite cu produși de coroziune, distrugerea este și însidioasă constatarea ei făcîndu-se abia după străpungerea peretelui utilajului în cauză.

Coroziunea în zone, se referă, de obicei, la cazurile în care sînt create condiții pentru funcționarea unor macroelemente. Asemenea situații se întîlnesc, de exemplu, atunci cînd părți ale unei instalații sînt construite din metale sau aliaje diferite și acestea vin în contact. Metalul sau aliajul mai puțin nobil se corodează în vecinătatea contactului cu cel mai nobil pe o zonă mai extinsă sau mai puțin extinsă. Extinderea zonei de coroziune este în funcție cel puțin de diferența de potențial față de mediu între cele două metale sau aliaje în contact și de caracteristicile mediului, ca rezistență electrică etc.

Acest tip de coroziune este mai puțin periculos decît coroziunea în puncte, întrucît se poate mai ușor prevedea și deci evita.

b) **Coroziunea localizată intercristalină** cuprinde acele cazuri de coroziune în care distrugerea este difuză, intercristalină. Este o distrugere localizată, dar de data aceasta în masa metalului sau a aliajului.

Pe măsură ce au fost puși în evidență factori favorizanți pentru apariția unei distrugeri intercristaline, care acționează simultan sau nu, au apărut și diverse denumiri pentru asemenea distrugeri.

După modul cum se propagă coroziunea intecristalină, pot fi reținute, cel puțin, următoarele:

— coroziunea intercristalină selectivă,

— coroziunea intercristalină sub tensiune sau fisurare corozivă.

Coroziunea intercristalină selectivă se referă la cazurile în care, într-un aliaj, fie de la elaborare, fie ca urmare a condițiilor în care este exploatat, se pot separa componenți diferiți sau structuri diferite. Ca urmare, după cum se distruge prin coroziune preferențial un component de aliere sau un component structural, vorbim de *coroziune selectivă de component* sau de *coroziune selectivă de structură*.

Coroziunea selectivă de component este ilustrată, mai ales, prin exemplul așa-numitului proces de dezincare a alamei. Rezultatul acestui atac este transformarea rapidă a alamei într-o adevărată spongie de cupru, din care zincul a fost dizolvat selectiv. Acest tip de coroziune cauzează o distrugere rapidă a alamei, asemănător cu coroziunea în puncte, dar repartizată mai uniform în toată masa alamei. Dacă alama a suferit și prelucrări necorespunzătoare, de exemplu, a fost turnată înainte de omogenizare, atunci dezincarea poate fi și relativ concentrată pe zone. În aceste cazuri, mai ales la început, se manifestă ca o coroziune uniformă pe zonele respective, dar care pătrunde repede în adîncime.

Alamele cu conținut mare de cupru, de exemplu, 85%, sînt mult mai rezistente la acest tip de coroziune, dar, evident, sînt și mai scumpe.

Alamele cu structură bifazică sînt dezincate în două faze; în primul rînd faza beta, mai bogată în zinc și apoi faza alfa, mai săracă în zinc.

Fierul și manganul, prezenți în alamă sau în alte aliaje, Cu—Zn, accelerează procesul de dezincare iar staniul micșorează viteza procesului, în special la aliajele de turnare. Pentru alamele sau bronzurile cu mangan, care lucrează în atmosferă marină, se obțin rezultate bune prin adaos de 1% staniu pentru împiedicarea dezincării.

Dezincarea este mai rapidă în medii puternic acide sau alcaline și constituie o problemă foarte serioasă în cazul stra-

turilor subțiri sau a firelor cu diametre mici, unde suprafața expusă mediului este mare în raport cu volumul.

Dacă alama conține și aluminiu, procesul de dezincare este accelerat, ca și în cazul fierului sau manganului. În acest caz, un conținut de numai 0,03—0,05% arsen îmbunătățește mult rezistența aliajului la dezincare.

Sînt semnalate și alte cazuri de coroziune selectivă de component, cum ar fi bronzurile cu 8%, sau mai mult aluminiu (din care acesta se dizolvă selectiv), unele aliaje cu cobalt sau nichel (din care acestea se dizolvă tot selectiv etc.).

Coroziunea selectivă de structură este caracteristică unor oțeluri slab aliate sau fontelor sulfuroase. Este predispus la acest tip de coroziune un oțel care conține puțin crom (1,5%) și nichel (4,5%). Cromul și nichelul (dar mai ales cromul) formează, cu carbonul din aliaj carburi care sînt mai stabile decît carburile fierului. Ca urmare, aceste carburi se separă și fiind mai nobile decît restul aliajului (în special decît zonele adiacente din care au sustras cromul), creează condiții propice dezvoltării acestui tip de coroziune. Distrugerea se propagă la suprafața grăunților de carburi separate și, ca urmare, intercristalin și în toată masa. De obicei carburile rămîn neatacate și la dimensiunea și forma inițială, sub forma unui schelet poros.

În cazul fontelor sulfuroase, se corodează selectiv ferita și în cele mai multe cazuri fonta nu-și mai păstrează forma inițială desagregîndu-se.

În ape sau soluri fonta gri sau ductilă ce conține grafit sferoidal se corodează cu viteze comparabile cu cele ale oțelului. Ea rămîne în serviciu timp mult mai lung, deoarece structura care rezultă nu se dezagregă. Acest tip de coroziune selectivă, cunoscută și sub numele de coroziune grafitică — în cazul fontei albe, care este compusă din cementită și perlită — duce însă la dezagregarea completă a structurii.

Coroziunea intercristalină sub tensiune sau fisurare corozivă conține, de fapt, mai multe cazuri de coroziune, prezentate în literatura de specialitate sub diferite denumiri, dar care au comun tipul distrugerii. De obicei distrugerea se propagă sub forma unei fisuri în jurul cristalelor componenților, fisuri ramificate sau nu și care străpunge materialul destul de repede.

În cazul pieselor de mașini și al construcțiilor care sînt supuse acțiunii combinate a mediului agresiv cu solicitări mecanice variabile ca intensitate și/sau sens, s-a constatat o viteză

de coroziune mai mare decît în cazul lipsei solicitărilor mecanice. Piesa sau utilajul supus solicitărilor se fisurează și se rupe brusc. Deși au fost propuse mai multe mecanisme pentru explicarea acestui tip de coroziune, pînă în prezent este clar doar rezultatul. Faptul că, în asemenea situații, metalul își schimbă potențialul (cel mai adesea doar cu cîțiva milivolți), nu poate explica, în mod satisfăcător, procesul de distrugere a metalului. Foarte probabil că existența unor mici defecțiuni în structura metalului sau pe suprafața lui sînt suficiente pentru inițierea unui proces electrochimic de coroziune. Defectul este apoi repede amplificat datorită solicitărilor mecanice și, astfel, procesul de distrugere progresează rapid. Acest tip de coroziune este deosebit de periculos, nu numai prin efectele catastrofale pe care le are, ci și prin faptul că poate apare fie după cîteva minute, fie după ani de funcționare, aparent în aceleași condiții de material și de lucru, fără a se putea prevedea timpul după care piesa se distruge. În aceste condiții, desigur că este greu de găsit mărimi de comparație a rezistenței la acest tip de coroziune și care să poată ține cont de condițiile de mediu, de solicitări și de eventualele defecte ale materialului. Totuși se obișnuiește să se compare diversele metale și aliaje prin așa-numita „rezistență la oboseală datorită coroziunii" sau „limita de rezistență la coroziune". Acești termeni înseamnă tensiunea maximă exprimată în kgf/mm^2 pe care o suportă epruveta la un număr dat de cicluri. Cu titlu orientativ, în tabelul 5 [20] se dau cîteva date de acest fel.

În multe cazuri, sub denumirea de fisurare sub tensiune se includ toate tipurile de coroziune care se propagă intercristalin. Se consideră că, dacă tensiunea nu se manifestă actual, ea s-a manifestat anterior, în timpul prelucrării piesei și, deci, pusă în mediul coroziv întîlnește condițiile suplimentare necesare. De asemenea sînt incluse cazurile în care, ca urmare a coroziunii electrochimice, se degajă hidrogen, acesta putînd duce la fragilizare sau la decarburizare, mai ales în locurile cu solicitări mecanice. În asemenea cazuri, uneori se vorbește de fragilizare caustică, situație semnalată în special în cazul utilajelor din oțel ce lucrează în medii de alcalii concentrate.

Asemenea cazuri de fragilizare caustică au fost observate pentru prima oară la evaporatoare, în regiunea de încastrare a tuburilor încălzitoare sau la cazane care lucrau cu ape tratate incorect.

Tabelul 5

Nr.	Aliajul sau metalul	Sarcina de rupere kgf/mm²	Rezistența la oboseală la $5 \cdot 10^7$ cicluri kgf/mm²		
			în aer	în apă potabilă	în apă sărată
1.	Oțel carbon, 0,14% C	44	25	14	6,5
2.	Oțel cu cupru, 0,98% Cu și 0,14% C	42	22	14	6
3.	Oțel aliat, 3,7% Ni, 0,26% Cr, 0,28% C	63	34	15,5	11,5
4.	Oțel aliat, 1,5% Ni, 0,73% Cr, 0,28% C	97	47	11,5	9,5
5.	Oțel inoxidabil, 12,9% Cr, 0,11% C	62	38	26	21
6.	Oțel inoxidabil, 14,5% Cr, 0,23% Ni, 0,4% C	65	36	25	25
7.	Nichel laminat la rece	93	34	21	17
8.	Duraluminiu	56	13	7,5	6
9.	Bronz cu aluminiu (7,5% Al)	63	23	18,5	16

Coroziune sub tensiune a mai fost observată la rezervoare pentru amoniac lichid sau la cele conținînd gaz de iluminat (situații care pot avea urmări grave). În general, oțelul este sensibil la fisurare corozivă, în prezența compușilor cu amoniac și a azotaților.

Trebuie semnalat însă că, în general, metalele pure nu sînt susceptibile la coroziune sub tensiune în cea mai mare parte a mediilor. Componenți obișnuiți, cum ar fi C sau N_2 în oțeluri sau unele metale de aliere măresc mult susceptibilitatea la fisurare sub tensiune. Acest fapt susține ideea după care acest tip de coroziune se dezvoltă și se propagă pe baza unor „defecte". Aceste defecte sînt fie urmare a unei repartiții neuniforme a diverșilor compuși sau impurități, fie defecte în rețeaua cristalină, ca urmare a prezenței acestor impurități. În sprijinul acestei idei a fost făcută și demonstrația experimentală după care în cazurile în care se separă unii componenți, cum ar fi carburile de crom în oțelurile cu crom, acestea au potențial mai pozitiv decît restul oțelului, mai ales decît zona învecinată carburilor separate, devenind astfel catozi față de zonele adiacente sărace în crom. Funcționarea unor asemenea elemente galvanice ar putea explica cel puțin începutul coroziunii, care apoi este amplificată datorită eforturilor mecanice.

Ideea nu este însă suficient de convingătoare, întrucît oțelul, de exemplu, este susceptibil la coroziunea sub tensiune în prezența ionilor OH^- sau NO_3^-, dar nu în prezența NO_2^-, SO_4^{2-}, Cl^- etc. Oțelurile inoxidabile austenitice 18% Cr, 8% Ni sînt sensibile la OH^- și Cl^-, alamele α la NH_4^+ etc. Or, dacă mecanismul ar fi numai electrochimic, ar trebui să fie independent de felul ionilor prezenți. Aceste fapte au condus la propunerea că ruptura se datorește în parte și unui fenomen de adsorbție care reduce energia de suprafață a metalului de-a lungul unei fisuri preexistente și ajută la propagarea acesteia sub efectul eforturilor mecanice.

Cîteva dintre mediile favorizante de apariție a fisurării sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Aliajul sau metalul predispus la fisurare	
Oțel inoxidabil de tip austenitic	$Al_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2CO_3$, Cloruri, Etilbenzen H_2SiF_6, HCl, HF, KOH, NaOH, Na_2SO_4. Ape de condens cu NH_3 peste 5. p.p.m. Leșie sulfat sau sulfit. Apa de mare, H_2S, $CuSO_4$, H_3PO_4, HNO_3
Zinc și aliajele sale cu Al, Mg	Aer, soluții de cloruri+H_2O_2. Apa de mare
Nichel și aliajele sale cu cupru, Monel, Inconel	H_2SiF_6, $Hg_2(NO_3)_2$, KOH, NaOH, HF, Cloruri organice. Apă și abur la temperatură ridicată. Sulf la temperatură ridicată, Na_2S conc. HCN impurificat
Aliaje de titan	HNO_3 fumans, Cl^- la temperatură ridicată, HCl, NaCl, Metanol+Cl^-. Hidrocarburi clorurate
Aliaje de cupru, alamă	NH_4NO_3, $BaCl_2$, Butan+SO_2. HCl, HF. $Hg_2(NO_3)_2$. Mercur. Vapori de HNO_3. Cloruri organice, KHO, NaOH
Bronz cu Al sau Si	Abur
Tipuri de bronz și alame	NH_3, amine, aer, apă

Există cazuri în care distrugerea este analogă celor descrise aici sub denumirea de coroziune intercristalină sub tensiune, pentru explicarea cărora nu este necesară punerea în evidență nici a unor microelemente galvanice nici a unor fenomene superficiale. Astfel un oțel martensitic cu 12% Cr într-o soluție diluată de NaCl, se fisurează după cîteva luni, pe cînd într-o soluție de H_2SO_4 diluată se poate fisura în mai puțin de 5 minute. În plus, dacă oțelul este supus unei polarizări catodice, fisurarea se produce și mai repede iar dacă sînt prezenți și „catalizatori" care favorizează penetrația hidrogenului în metal, ca S, As etc., timpul după care apare fisurarea e și mai scurt. În asemenea situații, este neîndoielnic rolul hidrogenului în apariția fisurării, mecanismul putînd fi acela al fragilizării datorită hidrogenului (vezi I, 4.5).

În practică au fost observate asemenea situații cînd, de exemplu, prăjini de foraj, executate din oțeluri cu caracteristici superioare, s-au rupt după numai cîteva zile de lucru în mediu de ape sărate, cu conținut de H_2S, sau în condiții de lucru în care gazele naturale, de exemplu, conțineau H_2S.

În concluzie, acest tip de coroziune, cuprins aici sub denumirea de coroziune intercristalină sub tensiune, sau fisurare corozivă, are, în toate cazurile, comun aspectul distrugerii, dar cauzele pot să fie diferite de la caz la caz.

2. CLASIFICAREA TIPURILOR DE COROZIUNE DUPĂ MEDIUL ÎN CARE ARE LOC ATACUL

Datorită extrem de marei varietăți de medii în care un metal sau aliaj poate fi expus, este dificil de făcut o clasificare a tipurilor de coroziune după mediul în care are loc. Totuși se încearcă o clasificare foarte generală a mediilor pentru a putea prezenta principalele caracteristici ale tipurilor de coroziune cele mai probabile.

O asemenea clasificare este prezentată mai jos:

- Medii naturale
  - atmosferă
    - rurală
    - urbană
    - industrială
    - marină
    - tropicală
    - diverse combinații între cele de mai sus
  - apă
    - pură (distilată)
    - de izvor, rîu etc.
    - de mină
    - de mare
  - soluri
    - nisip
    - turbă
    - argilă
    - loes
    - diverse amestecuri
- Medii artificiale
  - soluții apoase — foarte diverse, acizi, baze săruri etc.
  - substanțe și soluții organice — foarte diverse
  - gaze și vapori — foarte diverse
  - metale și săruri topite — foarte diverse

În privința modului în care se propagă distrugerea, tipul atacului, în cazul mediilor clasificate mai sus ca naturale se pot face oarecari generalizări și asemănări. În cazul mediilor artificiale însă asemenea generalizări și asemănări sînt practic imposibil de făcut. Este absolut obligatoriu ca tratarea coroziunii în asemenea medii să se facă pentru fiecare caz în parte, sau cel mult pe grupe foarte restrînse. Este evident însă că expunerea unor asemenea moduri de tratare ar depăși, cu mult, volumul prezentei lucrări.

2.1. COROZIUNEA ÎN MEDII NATURALE

Coroziunea în medii naturale se referă, după cum se vede din clasificarea de mai sus, la o varietate de medii sau de caracteristici ale acestora destul de largă. Totuşi, după cum se va vedea, sînt anumite aspecte comune ale tipurilor de coroziune pe care le pot suferi metalele sau aliajele în atmosfere şi soluri sau, respectiv, în ape.

Coroziunea atmosferică cuprinde, de departe, cea mai mare parte a cazurilor. În linii generale, compoziţia de bază a atmosferei este constantă. Principalii componenţi ai atmosferei, prezenţi întotdeauna şi care interesează din punct de vedere al coroziunii, sînt: umiditatea, oxigenul şi bioxidul de carbon.

Umiditatea, dintr-un punct de vedere principalul responsabil de desfăşurarea coroziunii atmosferice, poate varia extrem de mult atît în funcţie de poziţia geografică, cît şi de perioada zilei şi de anotimp. În general, viteza de coroziune este — faţă de vară — de aproximativ patru ori mai mare toamna, de trei ori primăvara şi de două ori iarna. Au fost făcute determinări din care rezultă că e necesară o umiditate minimă (critică) pentru ca să aibă loc, cu viteză apreciabilă, coroziunea oţelului în atmosferă. Această umiditate critică este în jur de 50—70% [4 pag. 152].

Conţinutul de bioxid de carbon al atmosferei variază foarte mult. În lipsa altor gaze, dat fiindcă CO_2-ul este prezent întotdeauna, el este principalul factor de conductibilizare a peliculei de umiditate condensată pe suprafaţa metalului în atmosferă.

Oxigenul, prezent întotdeauna în atmosferă în proporţie aproximativ constantă, are acces bun la suprafaţa metalului datorită faptului că pelicula de umiditate de la suprafaţa metalului este relativ subţire.

Doi factori, prezenţa oxigenului în cantitate constantă pe diversele porţiuni expuse atmosferei şi rezistenţa electrică relativ mare a peliculei de umiditate, determină ca, în general, coroziunea atmosferică să fie, relativ, uniformă. Prezenţa altor gaze, vapori sau chiar particule solide în atmosferă, pe lîngă cei trei componenţi menţionaţi mai sus, poate modifica, în limite largi, viteza de coroziune în atmosferă. Din acest motiv, trebuie făcută deosebire între tipurile de atmosferă, industrială, marină, urbană etc., dar caracteristica generală, pe lîngă uni-

formitatea atacului este şi scăderea vitezei de coroziune în timp, cum se vede în figura 36.

Atmosferă industrială este considerată atmosfera poluată în special cu compuşi ai sulfului, pe lîngă particule de carbon (funingine) şi cenuşă, provenite de la instalaţiile de ardere.

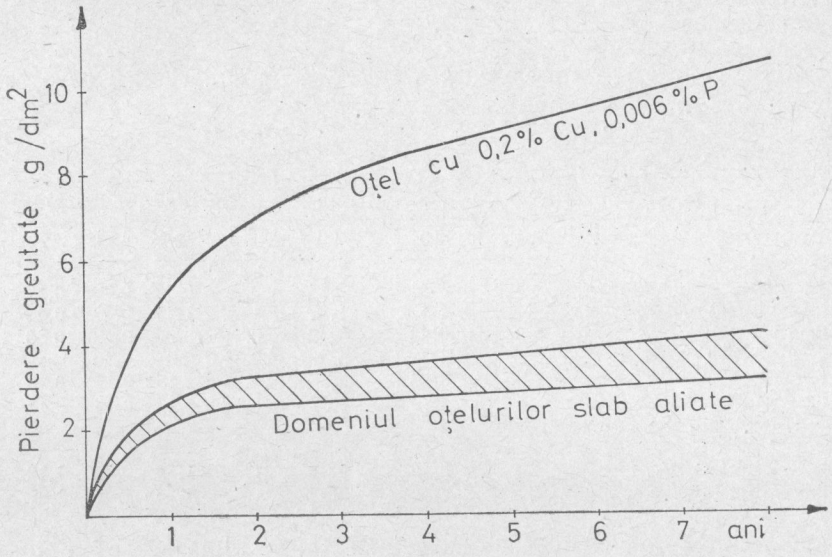

Figura 36

Compuşii sulfului, după cum s-a mai arătat şi în capitolele anterioare, sînt dintre cei mai activi în agravarea coroziunii atmosferice. Compuşii (cum este SO_2), acţionează direct ca depolarizanţi catodici reducîndu-se, fie că după oxidare sau direct, prin dizolvare, măresc aciditatea umidităţii de la suprafaţa metalului. Rezultatul este mărirea vitezei de coroziune. Compuşii menţionaţi pentru atmosfera industrială sînt minimali. De obicei asemenea atmosfere sînt încărcate şi cu alţi compuşi gazoşi sau în stare de vapori, caracteristici industriilor prezente, mai ales cînd este vorba de industrii chimice.

Efectul combinat al umidităţii şi al SO_2-ului asupra vitezei de coroziune a oţelului carbon se vede în tabelul 7.

Viteza medie de coroziune, în μm/an, după 10 şi 20 ani pentru cîteva metale şi aliaje, în diverse atmosfere, este dată, cu titlu orientativ, în tabelul 8. Excelente tabele, cu date pentru foarte multe aliaje sînt date în cartea N.A.C.E., *Basic Cor-*

Tabelul 7

Atmosfera	aer pur	aer+2% SO_2	aer+5% SO_2	aer+5% SO_2+ +5% H_2O
Viteza relativă de coroziune	1	1,18	1,35	2,76

rosion Course [1], tabele care sînt rodul unor cercetări care se extind pe perioade lungi.

Tabelul 8

Nr.	Metal / Aliaj	Atmosfera	Industrială		Marină		Rurală	
		Expunere ani	10	20	10	20	10	20
1.	Aluminiu		0,81	0,74	0,71	0,63	0,025	0,076
2.	Cupru		1,2	1,37	1,32	1,27	0,58	0,43
3.	Plumb		0,43	0,38	0,41	0,53	0,48	0,33
4.	Staniu		1,2	1,32	2,31	2,84	0,46	—
5.	Nichel		3,26	3,66	0,1	0,15	0,15	0,23
6.	Monel, 65% Ni, 32% Cu, 2% Fe, 1% Mn		1,35	1,57	0,18	0,15	0,13	0,18
7.	Zinc 99,9%		5,15	5,75	1,6	1,75	0,86	1,12
8.	Zinc 99%		4,9	5,55	1,75	1,73	1,07	1,09

Atmosfera marină este caracterizată, pe lîngă prezența clorurilor, de multe ori, și de o umiditate mare. Clorurile provin din evaporarea picăturilor de apă, formate în special prin spargerea valurilor la mal și răspîndite de vînt. Sărurile rămase după evaporare pe suprafața metalelor, pe lîngă faptul că conțin ionul Cl^-, agresiv față de straturile superficiale pasivatoare, sînt și higroscopice reținînd umiditatea la suprafața metalului.

Viteza de coroziune scade destul de repede cu îndepărtarea de malul mării, cu toate că urme de produși clorurați, probabil purtați de vînt, au putut fi decelate la mai multe zeci de kilometri de malul mării.

Probe de oțel carbon expuse în atmosferă la distanța de 25 m și respectiv 250 m de malul mării au arătat o comportare net diferită, așa cum se vede în figura 37. Încă din primii ani viteza de coroziune, la 250 m distanță de malul mării, e mai mică de aproximativ 10 ori decît la 25 m. După 3—4 ani, la 250 m distanță se formează un strat de rugină relativ protector.

Atmosfera rurală este practic lipsită de alți compuși străini, în afara bioxidului de carbon și de umiditate. Este atmosfera în care viteza de coroziune a metalelor este mică, iar straturile protectoare ce se formează sînt relativ aderente, astfel

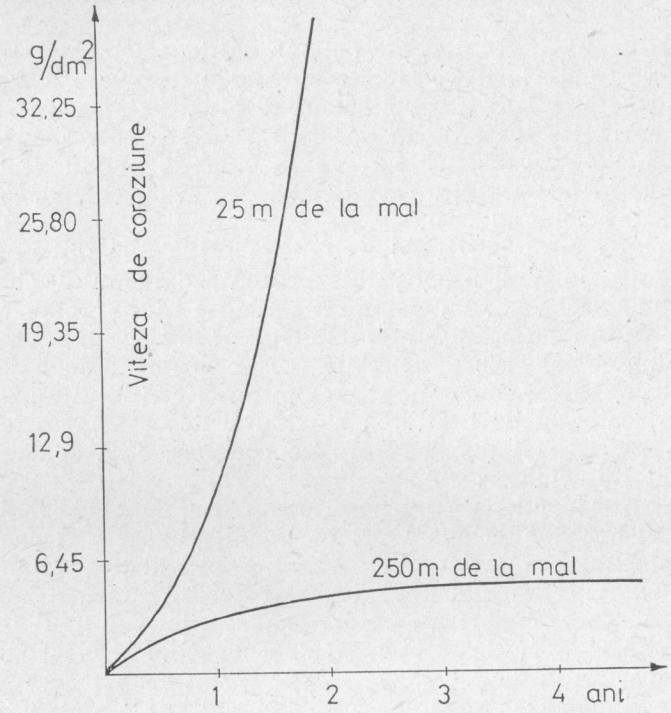

Figura 37

că, după formare, oferă o oarecare protecție metalelor. Coroziunea se datorește faptului că CO_2-ul se dizolvă în stratul de umiditate de la suprafața metalului făcîndu-l conductibil, iar oxigenul se comportă ca un depolarizant catodic. Deși accesul oxigenului este bun, datorită marii rezistențe electrice a peliculei de umiditate (ce are CO_2 dizolvat), viteza de coroziune nu este prea mare. În general, în atmosferă rurală viteza de coroziune este de 5—10 ori mai mică decît în atmosfera industrială.

Coroziunea în ape depinde în mare măsură de felul și cantitatea substanțelor dizolvate. Concentrația principalului

factor de agresivitate a apelor, oxigenul, poate varia în limite foarte largi, de la apă la apă. Dacă într-o apă de rîu de șes, care are și o temperatură relativ ridicată, cantitatea de oxigen dizolvat nu este prea mare, într-o apă de munte, cu temperatură scăzută se dizolvă oxigen suficient pentru a o face agresivă.

Oxigenul dizolvat poate acționa ca depolarizant catodic în măsura în care apa are și alte substanțe dizolvate. Cantitatea și felul acestor substanțe și săruri dizolvate, de asemenea, variază în limite largi de la apă la apă. Dacă într-o apă distilată sau de condens poate fi vorba doar de bioxid de carbon dizolvat, în apa de mare cantitatea de săruri este de ordinul zecilor de grame pe litru.

În apa pură (distilată), problema principală din punct de vedere a coroziunii o constituie prezența oxigenului și a bioxidului de carbon. La sistemele deschise nu se poate acționa direct asupra conținutului de oxigen, dar la sisteme închise sau parțial închise, cazane de abur etc., conținutul de oxigen se limitează strict. Concomitent cu limitarea conținutului de oxigen se realizează și limitarea bioxidului de carbon, astfel încît agresivitatea apei dispare aproape complet, cum se va vedea în capitolul următor.

Apa de condens, care se situează din punct de vedere al purității aproape de apa distilată, poate provoca distrugeri importante atunci cînd conține oxigen și bioxid de carbon. Oxigenul rămîne, datorită unei degazări necorespunzătoare a apei de alimentare a generatoarelor de aburi iar bioxidul de carbon în special din descompunerea carbonaților și bicarbonaților neîndepărtați la timp.

Pe lîngă cele cîteva caracteristici subliniate mai sus, apele de rîuri, izvoare etc., diferă din punct de vedere al agresivității și în funcție de natura solului prin care trec. Asemenea ape pot fi în contact cu soluri acide cînd agresivitatea lor este sporită, sau cu soluri calcaroase, cînd agresivitatea lor scade, ca urmare a posibilității precipitării unor săruri bazice pe suprafața metalelor expuse la asemenea ape.

Solubilitatea oxigenului în ape este destul de mare pentru a putea provoca o coroziune cu viteză apreciabilă (tabelul 9). Deși solubilitatea scade cu creșterea temperaturii apei sau a salinității, rămîne încă destul de mare pentru ca viteza de coroziune a oțelului să ajungă în perioada imediată imersiunii la valori pînă la 100 mg/dm^2·zi. De cele mai multe ori această viteză scade după cîteva zile pînă la valori de 5—10 ori mai

Tabelul 9

Temperatură °C	p.p.m. (greutate) oxigen dizolvat			
	Apă dulce	Apă de mare cu cloruri p.p.m.		
		5 000	10 000	20 000
0	14,62	13,79	12,97	11,32
5	12,80	12,09	11,39	10,01
10	11,33	10,73	10,13	8,98
15	10,15	9,65	9,14	8,14
20	9,17	8,73	8,30	7,42
25	8,38	7,96	7,56	6,74
30	7,63	7,25	6,86	6,13

mici dacă sînt condiții pentru formarea unui strat de rugină sau de alți compuși aderenți la suprafața oțelului.

În funcție de concentrația oxigenului dizolvat, viteza de coroziune pentru o durată de 48 ore a oțelului moale, în apă ce conține 165 p.p.m. $CaCl_2$ și este ușor agitată, se vede în figura 38.

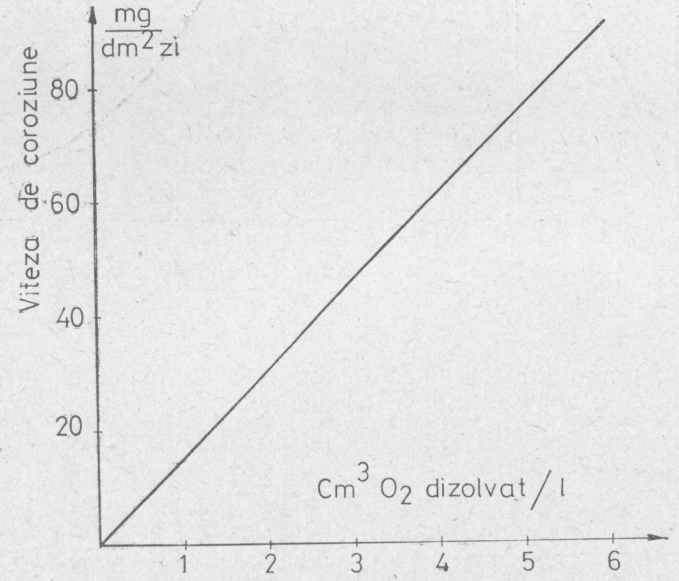

Figura 38

Dacă se lucrează în sisteme închise iar presiunea parțială a oxigenului este mare, atunci crescînd solubilitatea oxigenului

în apă crește și viteza de coroziune. La concentrații mari în oxigen, cînd viteza de reducere a oxigenului este mare, viteza de coroziune poate atinge valori mari, încît datorită atingerii valorii curentului critic, oțelul devine pasiv. La concentrații și mai mari ale oxigenului dizolvat, viteza de coroziune scade, așa cum se vede în figura 39 referitor la comportarea oțelului moale în apă distilată cu agitare ușoară și o expunere de 48 de ore.

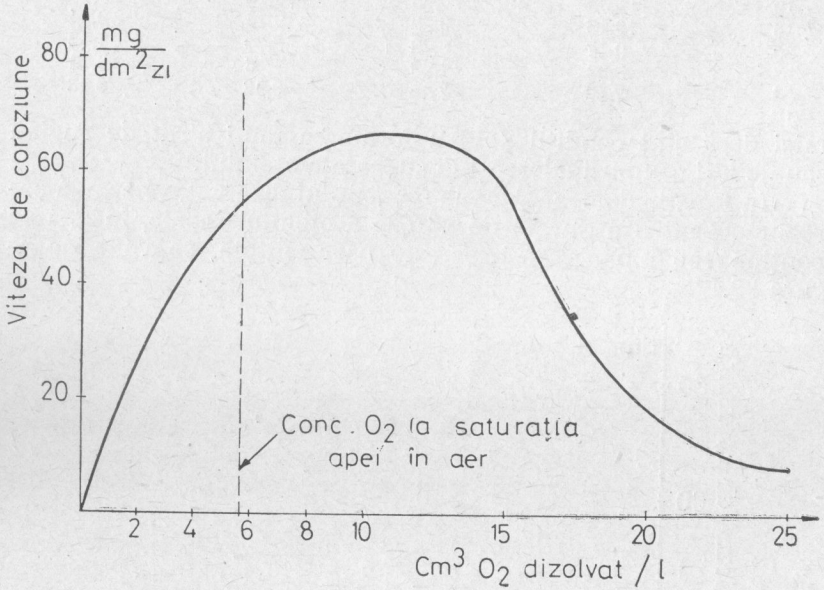

Figura 39

După cum se observă din compararea figurilor 38 și 39, în cazul în care apa conține săruri dizolvate, în special ionul Cl^-, viteza de coroziune crește linear cu creșterea concentrației oxigenului dizolvat.

Trecerea oțelului în stare pasivă prin mărirea conținutului de oxigen, la sisteme închise bineînțeles, nu este un procedeu utilizabil practic, întrucît în practică fie că este vorba de conținut de Cl^-, fie că este vorba de o viteză relativă apă-oțel mare, se împiedică formarea stratului pasivator. În apă de mare, spre exemplu, oricît ar crește conținutul în oxigen, oțelul nu poate deveni pasiv (v. și III, 3.3).

Creșterea temperaturii, în cazurile în care viteza de coroziune este controlată de difuziunea oxigenului duce la mărirea vitezei de coroziune. Dacă concentrația oxigenului rămîne constantă, viteza de coroziune se dublează pentru o creștere de aproximativ 30°C.

În sisteme deschise, cu creșterea temperaturii, pe de o parte ar trebui să crească viteza de coroziune pentru că sporește viteza de difuziune a oxigenului spre suprafața metalului; pe de altă parte ar trebui să scadă, deoarece scade concentrația oxigenului dizolvat. Combinarea celor două efecte duce la o dependență a vitezei de coroziune a oțelului în apă în funcție de temperatură, dependență ca cea redată în figura 40 (sistem deschis și presiune parțială a oxigenului constantă).

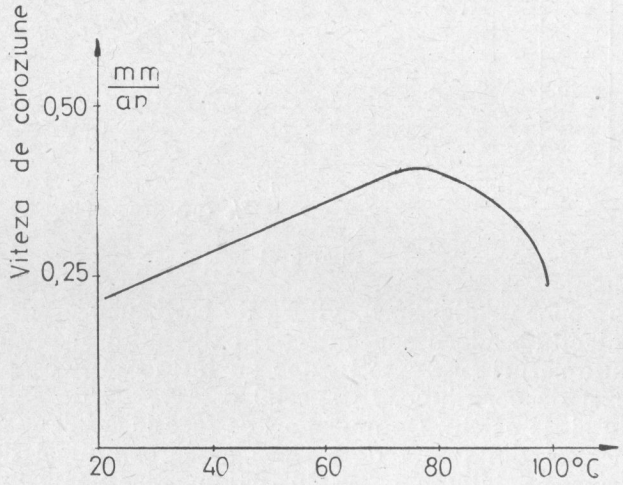

Figura 40

Modificarea conținutului de săruri în apă, combinată cu influența oxigenului, duce la o modificare, de asemenea, caracteristică a vitezei de coroziune. Odată cu creșterea concentrației sărurilor în apă, viteza de coroziune a oțelului crește și ea, atinge un maxim (care pentru NaCl se situează în jur de 3%), pentru ca apoi să scadă (fig. 41). Odată cu creșterea conținutului în săruri al apelor concentrația oxigenului scade și, deci, ar trebui să scadă și viteza de coroziune. Totodată crește însă conductibilitatea electrică a soluției și, ca urmare, ar trebui să crească și viteza de coroziune. În figura 41 se observă că, la

început, este mai puternică influența creșterii conductibilității și, deci, viteza de coroziune crește. La concentrații peste 3% NaCl, cînd conductibilitatea se modifică relativ mai puțin cu

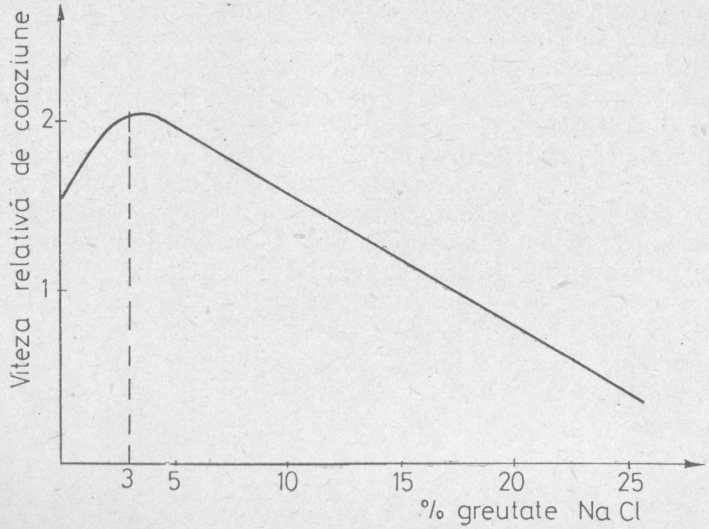

Figura 41

creșterea concentrației sării, viteza de coroziune scade, predominînd efectul scăderii concentrației oxigenului dizolvat.

Și alte săruri prezente în ape au influență deosebită asupra vitezei de coroziune. În special este vorba de sărurile de magneziu și de calciu. De multe ori se face legătura între agresivitatea apei din punct de vedere al coroziunii și duritatea apei. S-a semnalat, de exemplu, că un rezervor pentru apă caldă ce conține apă dură ($34 \cdot 10^{-6}$ Ca^{2+}) rezistă 10—20 ani fără a prezenta urme de coroziune în puncte (caracteristică pentru asemenea situație), pe cînd în cazul unei ape mai puțin dure nu rezistă decît 1—2 ani. Principalul motiv căruia i se datorește rezistența sporită la coroziune este stratul de săruri, în special de calciu, care se formează pe suprafața metalului și împiedică difuziunea oxigenului. Desigur că formarea acestui strat de carbonat și stabilitatea lui nu e în funcție numai de duritatea apei, ci și de *p*H, temperatură, conținutul total în săruri etc. De multe ori asemenea influențe sînt cuprinse în formule care țin seama de principalele caracteristici ale apei [4, 21].

Prezența bioxidului de carbon în ape duce la mărirea vitezei de coroziune, fie că este vorba — concomitent — și de prezența oxigenului, fie că acesta lipsește, așa cum se vede și din figura 42. El poate proveni din dizolvarea bioxidului de

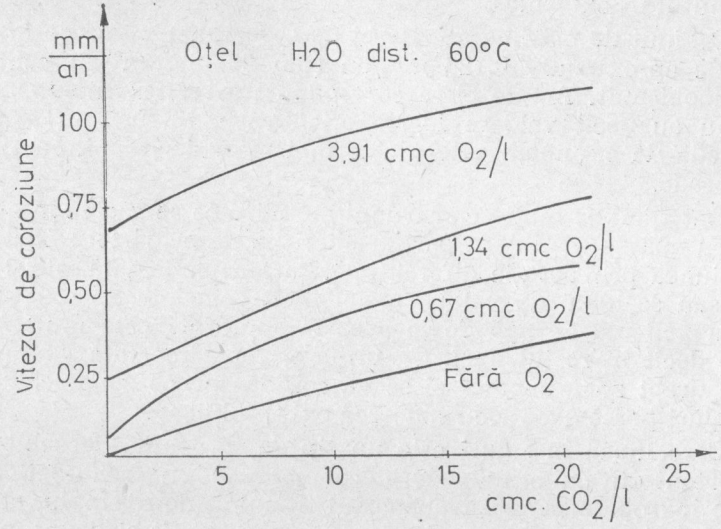

Figura 42

carbon din atmosferă sau, cum e cazul cazanelor generatoare de abur, din disocierea carbonaților și bicarbonaților neîndepărtați la timp. În asemenea cazuri, la concentrații mari ale CO_2-ului, peste 10^{-3} mg/l, *p*H-ul apei scade suficient de mult încît să poată avea loc coroziunea cu depolarizare de hidrogen. Scăderea *p*H-ului are efecte și mai dezastruoase prin faptul că potențialul de reducere a oxigenului devine concomitent mai pozitiv și, deci, viteza reacției de depolarizare cu oxigen devine mai mare.

Apa de mine nu poate fi caracterizată, în general, din punct de vedere al agresivității. Caracteristicile ei depind nemijlocit de natura și caracteristicile rocilor respective, de compoziția și solubilitatea mineralelor prezente ș.a.

Apa de mare este cel mai agresiv mediu natural din punct de vedere al coroziunii. Principalii factori care-i măresc agresivitatea sînt: salinitatea, conținutul în oxigen, mișcarea relativă (față de suprafețele parțial imersate, mai ales), organismele biologice. Cum aceste caracteristici variază relativ puțin de

la o zonă la alta, nici viteza de coroziune în apa de mare nu variază prea mult. Diferența între viteza de coroziune în cazul apei de mare în diverse puncte ale globului se poate datora, în special, faptului că temperatura diferă, deci diferă și conținutul în oxigen.

Ordinul de mărime al vitezei de coroziune în apa de mare este de aproximativ 0,125 mm/an (sau 25 mg/dm^2·zi) pentru oțelul obișnuit. Aceste cifre corespund unei viteze medii, dar ele nu au decît valoare foarte orientativă, întrucît în prima perioadă de expunere viteza este mai mare iar, apoi, cu timpul, scade.

Dat fiind că multe construcții metalice ce se găsesc în contact cu apa de mare sînt parțial imersate, este foarte probabilă coroziunea prin aerație diferențială. Partea neimersată este stropită sau scăldată de valuri, astfel încît concentrația oxigenului în pelicula de apă de la această suprafață este mult mai mare decît în restul apei. Ca urmare, zona imersată va funcționa drept zonă anodică și se va coroda, iar pe zona scăldată de valuri poate avea loc reducerea oxigenului.

Coroziunea în soluri este un tip de coroziune deosebit de important din punct de vedere economic. Distrugerea unei conducte îngropate pentru transportul țițeiului, de exemplu, atrage după sine atît cheltuieli pentru înlocuire, cît și daune provocate unor instalații și uzine conexe, prin stagnarea acestora. În orașe, înlocuirea unor conducte îngropate atrage după sine și cheltuieli legate de refacerea pavajului, perturbări de trafic etc. Instalațiile metalice îngropate nu se referă numai la conducte pentru gaze, apă sau produse petroliere (deși acestea ocupă un loc important), ci și la piloni metalici, rezervoare etc.

Factorii cei mai importanți care determină viteza de coroziune a instalațiilor metalice îngropate în sol sînt:

— permeabilitatea solului la apă și aer,
— rezistența electrică a solului,
— compoziția solului, natura și solubilitatea substanțelor conținute etc.

Unii dintre acești factori se condiționează reciproc. Astfel, rezistența electrică a solului este în funcție de umiditate, de substanțele solubile etc. Permeabilitatea solului față de apă hotărăște nu numai conductibilitatea, ci, și accesul oxigenului. Un sol cu porii umpluți cu apă face mai dificil accesul oxigenului decît un sol afînat. De aceea, viteza de coroziune a instalațiilor

îngropate crește cu creșterea umidității solului numai pînă pe la 10—15%. Accesul inegal al oxigenului la diferite porțiuni ale unei conducte îngropate este la fel de periculos din punct de vedere al coroziunii ca și permeabilitatea bună a solului pentru oxigen. O conductă îngropată, de exemplu, care trece pe sub o porțiune de teren betonată (pista unui aeroport sau o autostradă) poate suferi coroziuni ca urmare a accesului diferit al aerului. La porțiunea care se găsește sub beton (fig. 43),

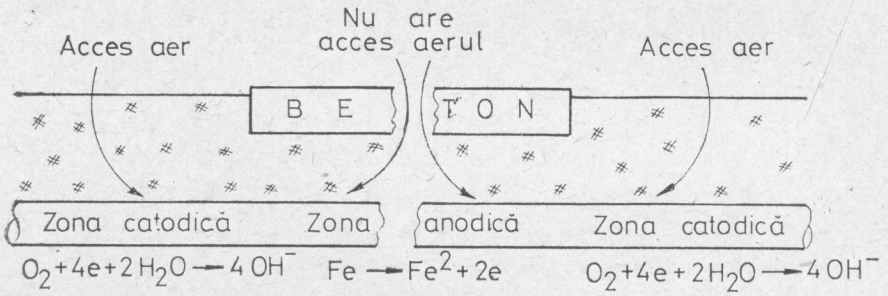

Figura 43

accesul oxigenului din aer este neglijabil, în raport cu restul conductei care s-ar putea găsi îngropată în sol arabil de exemplu, deci afînat. În această situație, zona de sub beton, deci cea mai greu accesibilă și pentru eventualele intervenții, se va coroda, fiind zonă anodică.

Situații asemănătoare se pot întîlni și în cazul unor instalații semiîngropate și cînd accesul oxigenului din aer este mai bun la partea dinspre suprafața solului în raport cu părțile îngropate mai profund.

Ca urmare a umidității și a existenței unor substanțe relativ solubile, o rezistență electrică mică a solului este de asemenea favorabilă coroziunii.

Prezența unor microorganisme, așa cum s-a arătat în capitolul anterior, poate schimba foarte mult caracteristicile de agresivitate a solului. În lipsa accesului oxigenului sau în soluri insuficient de acide pentru ca oxigenul sau respectiv ionul de hidrogen să poată funcționa ca acceptori de electroni, aceste microorganisme, prin dezvoltarea lor, creează condiții de depolarizare a procesului catodic.

În general, în soluri viteza de coroziune nu este prea mare, după cum se vede și din datele din tabelul 10 (extras din [4]).

Datele din tabelul 10 se referă la perioade de expunere de 12 ani și respectiv 8 și 11 ani pentru cupru și zinc.

Tabelul 10

Metalul (aliajul)	Oțel obișnuit	Oțel forjat	Oțel Bessemer	Cupru	Plumb	Zinc
Viteza medie de coroziune $mg/dm^2 \cdot zi$	4,5	4,7	4,5	0,70	0,52	3
Nr. de soluri la care se referă media	44	44	44	29	21	12
Ani de expunere	12	12	12	8	12	11

2.2. COROZIUNEA ÎN MEDII ARTIFICIALE

Coroziunea în medii artificiale nu permite nici măcar o încercare de generalizare, ca în cazul coroziunii în medii naturale prezentată mai sus. Într-adevăr, felul cum se comportă fierul și plumbul în acid sulfuric este radical diferit, ca și comportarea aceluiași metal, fierul, în acid clorhidric sau acid azotic. În plus, foarte marea varietate a mediilor artificiale și a aliajelor face imposibilă o tratare altfel decît a fiecărui caz în parte, ceea ce depășește scopul prezentului material.

Capitolul III

PROTECȚIA ÎMPOTRIVA COROZIUNII

Clasificarea metodelor de protecție împotriva coroziunii este la fel de deficilă ca și cea a tipurilor de coroziune. La numărul impresionant de mare de aliaje ce se utilizează în practică, cîteva zeci de mii în prezent, se adaugă și numărul la fel de mare al factorilor de influență: mediu, temperatură etc. În consecință, se procedează, de obicei, în două moduri:

a. Se tratează fiecare metal sau aliaj, sau chiar grupe de aliaje, în parte, și metodele de protecție în fiecare situație în care s-ar putea găsi.

b. Se încearcă o clasificare a metodelor de protecție pe baza principiilor de acțiune, actualizarea și concretizarea făcîndu-se ulterior.

O clasificare a metodelor de protecție, în conformitate cu cel de al doilea mod de clasificare expus mai sus și care se apropie de multe alte clasificări propuse, este și cea ce va fi expusă în continuare.

1. Protecția împotriva coroziunii prin tratarea mediului, pentru a-i micșora agresivitatea.
2. Protecția împotriva coroziunii prin micșorarea intensității de desfășurare a proceselor anodice sau catodice. (Mărirea rezistenței la coroziune a metalelor și aliajelor.)
3. Protecția împotriva coroziunii prin metode electrochimice.
4. Protecția împotriva coroziunii prin acoperirea suprafețelor.

1. PROTECȚIA ÎMPOTRIVA COROZIUNII PRIN TRATAREA MEDIULUI PENTRU A-I MICȘORA AGRESIVITATEA

Tratarea mediului pentru a-i micșora agresivitatea față de metale și aliaje este un procedeu mult prea cuprinzător și general față de pretențiile prezentei lucrări. Asemenea procedee se încadrează și în acțiuni mult mai largi, cum ar fi lupta împotriva poluării în general. Din aceste motive, ne vom referi numai la cazurile cu limitare în spațiu și anume la medii relativ sau total închise.

Procedeele pentru tratarea unui mediu limitat, ca mai sus, pentru a-i micșora agresivitatea se referă la:

— îndepărtarea oxigenului și a bioxidului de carbon și modificarea *p*H-ului,
— folosirea inhibitorilor de coroziune.

1.1. ÎNDEPĂRTAREA OXIGENULUI ȘI A BIOXIDULUI DE CARBON ȘI MODIFICAREA *p*H-ului

Aceste acțiuni se impun în primul rînd, deoarece aceștia sînt principalii factori comuni responsabili pentru agresivitatea mediului.

Despre modul de acțiune a oxigenului, ca depolarizant al proceselor de coroziune și despre influența bioxidului de carbon a fost vorba în capitolele anterioare.

Influența *p*H-ului asupra vitezei de coroziune a fost abordată foarte general, întrucît ea este specifică pentru fiecare metal și aliaj. Din punct de vedere practic, de asemenea nu este ușor de modificat *p*H-ul soluției sau al mediului despre care este vorba, întrucît se poate modifica stabilitatea unor substanțe sau produși din mediul respectiv. Din aceste motive, *p*H-ul mediului nu poate fi corelat, întotdeauna, cu comportarea la coroziune a metalelor sau aliajelor.

În ceea ce privește fierul și aliajele sale, aspectul modificării vitezei de coroziune, în funcție de *p*H, în apă aerată, se vede în figura 44. Din figură se observă cum, la valori ale

*p*H-ului mai mare de 10, viteza de coroziune este relativ mică, deoarece potențialul la care se reduce oxigenul nu este prea pozitiv, deci și viteza e mică. Totodată, posibilitatea ca pe suprafața metalului să se formeze un film pasivator este relativ

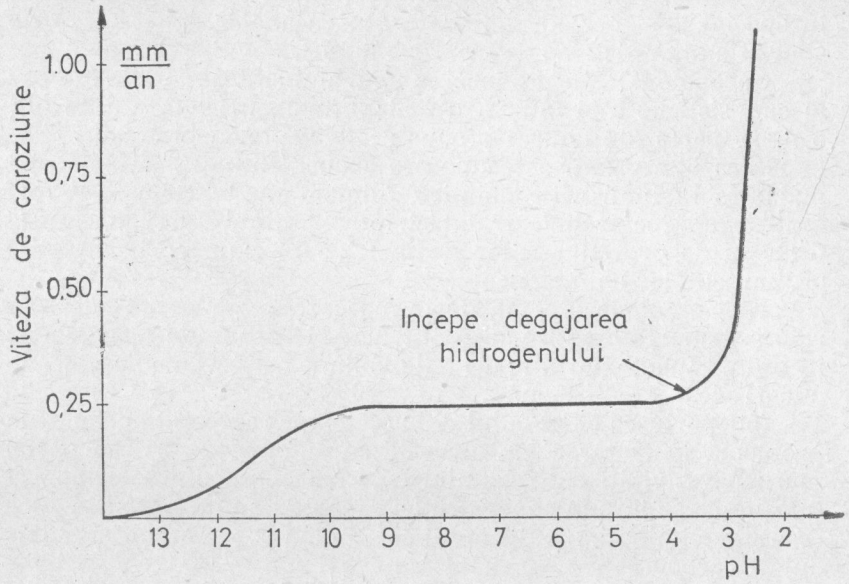

Figura 44

mare, așa cum rezultă și din diagrama de stabilitate termodinamică (cap. I). La valori ale *p*H-ului sub 9,6, cînd conform terminologiei adoptată în cap. I, $Fe(OH)_2$ nu este stabil, viteza de coroziune este controlată de viteza de difuziune a oxigenului la suprafața metalului. La valori ale *p*H-ului sub 7, nu se suprapune încă depolarizarea prin reducerea ionului de hidrogen, întrucît acest proces are loc cu suprapotențial apreciabil. Degajarea hidrogenului începe abia la *p*H în jur de 4, cînd reducerea ionului de hidrogen se suprapune reducerii oxigenului iar viteza de coroziune crește rapid. Degajarea hidrogenului gazos mărește, prin agitația pe care o produce, și aportul oxigenului la suprafața metalului, ceea ce explică creșterea bruscă a vitezei de coroziune la valori ale *p*H-ului în jur de 3.

Aceste succinte observații completează ideea specificității influenței *p*H-ului asupra vitezei de coroziune a metalelor și a

aliajelor și faptul că acest parametru este greu de corelat cu problemele de coroziune, fiind mai degrabă dictat de alte interese. Ca urmare, îndepărtarea oxigenului și a bioxidului de carbon (din medii apoase în special) rămîn deziderate realizabile în vederea reducerii agresivității mediului. Este vorba în special, de apele de alimentare a cazanelor generatoare de abur și a altor sisteme de încălzire a apei.

Cazanele pentru producerea aburului sînt de fapt, de la caz la caz, sisteme mai mult sau mai puțin închise. De multe ori, o mare parte din aburul produs se folosește în procese tehnologice ca atare, fără o recuperare a apei. Situația se întîlnește mai ales în industriile chimică, alimentară, textilă etc. Volumul de apă ce trebuie tratat și introdus într-o oră, de multe ori este de ordinul zecilor de metri cubi și, uneori, chiar de ordinul sutelor de metri cubi.

Nici cazanele din marile termocentrale nu pot fi considerate sisteme complet închise, întrucît pierderile de apă și abur în timpul funcționării, la uriașele volume ce se vehiculează este, uneori, destul de însemnat.

Îndepărtarea oxigenului din aceste ape reprezintă principala problemă în tratarea lor. Aceasta se datorește, pe de o parte, marii agresivități a oxigenului (și, ca urmare, limitelor foarte scăzute ce se impun concentrației), iar pe de altă parte, în procesul de eliminare a oxigenului se elimină concomitent și bioxidul de carbon.

Limitele admise pentru oxigenul dizolvat în apele de alimentare a cazanelor sînt de 0,02 sau 0,03 p.p.m. (după diverse standarde) pentru cazane de presiune joasă și medie și de 0,007 p.p.m. pentru cazane ce lucrează la presiuni de ordinul sutelor de atmosfere.

Eliminarea oxigenului se realizează de obicei în două etape: una numită „dezaerare" și alta numită „dezactivare". Dezaerarea este obligatorie pentru apele de alimentare a cazanelor și constă în pulverizarea apei, încălzite pe seama aburului, în spații de presiune redusă. Datorită temperaturii mărite și presiunii scăzute, create prin detenta și condensarea aburului, se elimină cea mai mare parte a oxigenului. Prin executarea corectă a degazării și funcționarea normală a degazoarelor se ajunge la un conținut în oxigen de ordinul 0,02 p.p.m., adică apele sînt admise pentru alimentarea cazanelor de joasă și medie presiune.

A doua etapă, dezactivarea, se aplică apelor deja degazate pe cale termică; ea este obligatorie numai pentru cazanele de

presiune ridicată. Această etapă, în urma căreia conținutul în oxigen al apelor scade pînă în jur de 0,007 p.p.m., se realizează cu ajutorul substanțelor reducătoare iar în ultimul timp cu ajutorul „rășinilor schimbătoare".

Dintre substanțele reducătoare, în practică sînt folosite doar sulfitul de sodiu și hidrazina. Sulfitul de sodiu este folosit datorită singurului avantaj că este relativ mai ieftin decît hidrazina. O serie de dezavantaje pun cel puțin la îndoială utilitatea sulfitului în calitate de reducător al oxigenului din ape. În primul rînd, din reacția cu oxigenul rezultă sulfat de sodiu, $Na_2SO_3+1/2O_2=Na_2SO_4$, care dacă există mult oxigen ce trebuie eliminat mărește în mod nepermis conținutul de săruri al apei. În al doilea rînd, viteza reacției de reducere a oxigenului cu sulfit este destul de mică la temperaturi joase. Pentru mărirea vitezei de reacție sînt necesare adaosuri de catalizatori, cum sînt sărurile ionului Cu^{2+} sau Co^{2+}. Dacă fără catalizator la temperatura ambiantă se consumă după un minut sub 10% din oxigenul dizolvat, în prezență de 10^{-6} g/l Cu^{2+} se consumă peste 70%, iar în prezență de 10^{-6} g/l Co^{2+} în 0,3 minute oxigenul dizolvat se consumă complet. Introducerea ionilor de cupru, prin folosirea acestora în calitate de catalizatori, poate pricinui neplăceri ulterioare datorită microelementelor ce se pot crea prin reducerea ionului de cupru. Există de asemenea temeri că rupturile tuburilor încălzitoare, constatate la cazane de presiune ridicată, s-ar datora descompunerii sulfitului (la temperaturi de peste 260°C) cu formarea H_2S după reacția posibilă:

$$4Na_2SO_3+2H_2O\longrightarrow 3Na_2SO_4+2NaOH+H_2S.$$

Folosirea hidrazinei, în calitate de reducător a oxigenului rămas după degazare termică, după reacția $N_2H_4+O_2\longrightarrow N_2+2H_2O$, prezintă o serie de avantaje importante față de sulfit. Astfel, contitatea de hidrazină ce trebuie adăugată este de numai 1 : 1 (greutate) față de oxigen, pe cînd sulfitul e necesar 8 : 1. Apoi produșii ce rezultă din reacția hidrazinei cu oxigenul, N_2 și H_2O, nu sînt agresivi. Chiar dacă hidrazina se supradozează, ea se descompune mai lent la 175°C și rapid la 300°C, formînd azot și amoniac conform reacției: $3N_2H_2\longrightarrow N_2+4NH_3$. Amoniacul nu numai că nu este agresiv, dar este chiar util pentru eventuala corecție a *p*H-ului apei.

Ca dezavantaje la folosirea hidrazinei, pe lîngă prețul deocamdată mai mare decît al sulfitului, se notează și faptul că

trebuie luate precauții la manipulare, întrucît hidrazina și compușii săi sînt cotate ca substanțe posibil cancerigene.

În ultimul timp, pentru reducerea oxigenului dizolvat în apă au fost aplicate în practică „rășini schimbătoare". Astfel, hidroxidul feros sau manganos, preparat potrivit, de exemplu, pe suport, sau granulat reacționează rapid cu oxigenul dizolvat; ele pot fi apoi regenerate prin procedee chimice convenabile.

În probe de laborator a fost semnalată reducerea conținutului de oxigen prin acest procedeu pînă la 0,002 p.p.m., pornind de la ape cu 8,8 p.p.m. În prezent se vorbește despre utilizarea în practică a unei asemenea metode de îndepărtare a oxigenului din apele de alimentare a cazanelor, dar metoda nu este încă de largă aplicație.

Există și alte situații în care se pune problema îndepărtării oxigenului din unele soluții apoase, pentru a le micșora agresivitatea. Unul dintre cele mai importante cazuri din punct de vedere economic este acel al apelor sărate recirculate în exploatările petroliere. În această situație, îndepărtarea celei mai mari părți a oxigenului dizolvat se face prin stripare cu gazele de sondă. Cu această ocazie se poate elimina parțial și H_2S, care conferă apelor o foarte mare agresivitate. După stripare, gazele de sondă pot fi utilizate, în continuare, în mod obișnuit. Prin acest procedeu se elimină numai o parte din oxigenul dizolvat, în funcție de condițiile de lucru, cu care ocazie viteza de coroziune a instalațiilor scade de 3—4 ori față de situația în care nu se elimină oxigenul. În continuare se folosesc alte metode pentru reducerea și mai pronunțată a coroziunii, ca, de exemplu, utilizarea inhibitorilor de coroziune.

Îndepărtarea bioxidului de carbon dizolvat ca atare se realizează concomitent cu dezaerarea apei și nu sînt necesare procedee separate. Trebuie menționat însă că mari cantități de CO_2 pot apărea în apele din cazane prin descompunerea termică a carbonaților și a bicarbonaților neîndepărtați la timp. Dacă aburul produs în asemenea cazane ajunge să condenseze total sau parțial, atunci bioxidul de carbon se dizolvă în condes, iar *p*H-ul condensului devine suficient de mic astfel că viteza de coroziune a oțelului devine considerabilă. În plus, prin formarea $FeCO_3$, care poate fi vehiculat, în cazan se descompune în $Fe(OH)_2$ și CO_2, bioxidul de carbon recirculîndu-se. În felul acesta, conducte din oțel ce transportă condens și sînt plasate în poziție aproximativ orizontală nu rezistă nici 10 luni în cazul în care conținutul de CO_2 e mare. Din acest motiv, tratarea apelor de alimentare a cazanelor cu schimbători de anioni (slab alcalini) este obligatorie, alături de tratarea cu cationiți.

Modificarea *p*H-ului apelor de alimentare a cazanelor nu se pune de obicei din punct de vedere al coroziunii, deoarece apele purificate anterior sînt aduse la *p*H în jur de 7, dar îndeobște peste 7. Asemenea ape sînt corespunzătoare și din punct de vedere al coroziunii.

1.2. FOLOSIREA INHIBITORILOR DE COROZIUNE

În scopul micșorării agresivității mediului, folosirea inhibitorilor de coroziune se pune în special în cazul mediilor lichide, dar nu sînt excluse nici mediile gazoase în spații, închise, după cum se va vedea.

Numim inhibitori de coroziune substanțe care adăugate în cantități mici mediului în care se găsește metalul sau aliajul ce urmează a fi protejat reduc viteza de coroziune uneori chiar pînă la zero. Cantitățile de inhibitori ce se adaugă sînt de ordinul părților pe milion (p.p.m.) raportate la mediu, sau uneori zecilor de p.p.m. și în cazuri foarte severe de ordinul sutelor de p.p.m.

Eficacitatea inhibitorilor se exprimă în procente prin raportul:

$$\text{Eficacitate} = \frac{\text{Vit. de coroziune fără inhib.} - \text{Vit. coroz. cu inhib.}}{\text{Viteză de coroziune fără inhibitori}} \times 100.$$

După modul în care acționează inhibitorii pentru a reduce viteza de coroziune, se împart în trei grupe:

— inhibitori anodici,
— inhibitori catodici,
— inhibitori de adsorbție.

Inhibitorii anodici cuprind toate substanțele care acționează asupra procesului anodic de ionizare a metalului $M \longrightarrow M^{z+} + ze$ reducîndu-i viteza. Sînt cuprinse aici, de obicei, două grupe de substanțe:

— substanțe oxidante,
— substanțe care pot forma pe zonele anodice straturi suficient de aderente.

Dintre substanțele oxidante pot fi inhibitori anodici acelea care, reducîndu-se cu viteză suficient de mare, pot asigura, pentru moment, trecerea unui curent de coroziune suficient de mare, astfel încît să se asigure trecerea în stare pasivă a metalului sau aliajului.

În principiu, orice metal poate deveni pasiv în condiții potrivite de mediu, densitate de curent, temperatură etc. Dacă luăm în considerare comportarea anodică a unui metal la potențiale mai pozitive decît cele considerate pînă acum, ramura anodică a curbei lui de polarizare ar arăta ca în figura 45. Ramura *AB* este partea din curbă pe care am folosit-o și pînă acum în toate cazurile expuse. Dacă polarizăm metalul respectiv, de la valoarea potențialului de echilibru $\Delta\Phi_e$ spre valori

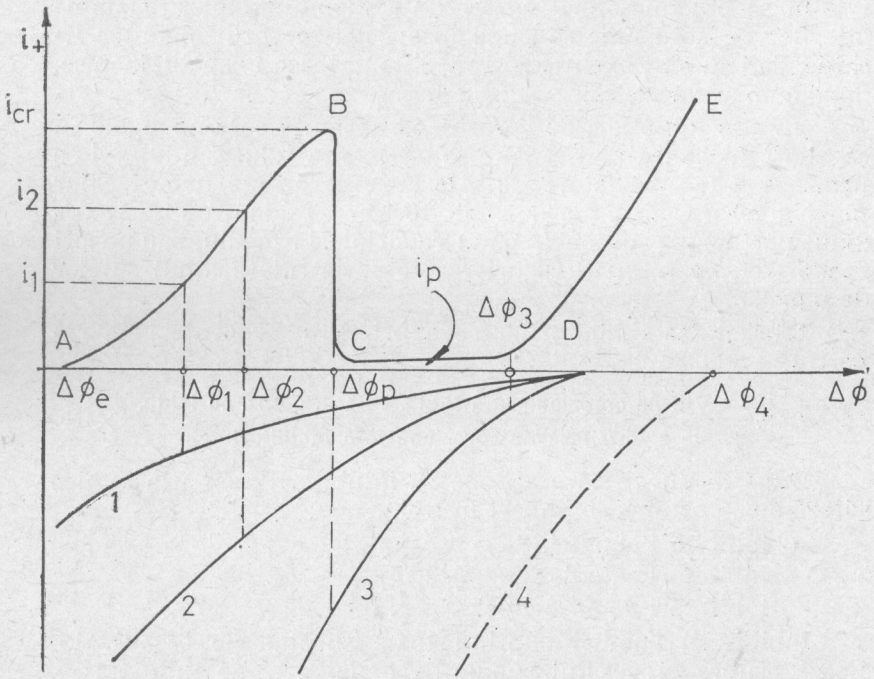

Figura 45

pozitive, atunci viteza de ionizare a metalului va crește (viteză reprezentată prin densitatea de curent anodică i_+) după o curbă oarecare, de exemplu, ramura *AB*. La un anumit potențial și

la o anumită densitate de curent, în funcție de natura metalului și de condițiile de lucru, viteza de ionizare scade brusc, aproape de zero (cu 3—6 ordine de mărime), ca și cum metalul ar deveni nobil. Zicem că un asemenea metal a devenit pasiv; potențialul la care are loc acest fenomen (notat pe figura 45 cu $\Delta\Phi_p$) este numit potențial de pasivizare. Densitatea de curent necesară pentru a trece metalul în stare pasivă o numim densitate de curent critică sau, mai simplu, curent critic și-l notăm cu i_{cr}. Continuînd polarizarea spre valori pozitive, prin sistem (format din anodul studiat și un alt electrod legat la catodul sursei exteriore) va trece un curent foarte mic, numit curent de pasivizare, notat cu i_p (porțiunea *CD* în figură), pînă se atinge un potențial suficient de pozitiv (notat cu $\Delta\Phi_3$), încît să poată avea loc un alt proces de oxidare. Cel mai adesea în soluții apoase, în domeniu de potențial foarte pozitiv, are loc degajarea oxigenului sau a clorului, dacă e prezent ionul Cl^-, porțiunea *DE*. La fel se petrec lucrurile dacă avem metalul de studiat în mediul dat, acum nelegat la polul pozitiv al unei surse exterioare, dar în același mediu existînd și un oxidant oarecare.

Să presupunem că, în condițiile date, oxidantul, prezent la o concentrație oarecare, se poate reduce după curba catodică notată pe figura 45 cu 1. Atunci, conform celor arătate în capitolul I, metalul se va coroda cu viteza i_1, stabilindu-se automat potențialul de coroziune corespunzător $\Delta\Phi_1$. Dacă oxidantul se găsește la o concentrație mai mare, reducerea avînd loc după curba 2, viteza de coroziune a metalului va fi și ea mai mare, i_2. La o concentrație suficient de mare, cînd oxidantul se reduce după curba 3, acesta poate asigura trecerea unui curent catodic egal ca valoare cu i_{critic} și, astfel, la potențialul de pasivizare $\Delta\Phi_p$, metalul va deveni pasiv. În această situație se stabilește un potențial notat cu $\Delta\Phi_3$, la care drept proces anodic decurge ionizarea metalului cu viteză foarte mică, i_p, plus degajare de oxigen, clor etc. pînă la viteza corespunzătoare reducerii oxidantului la acest potențial. Este evident că i_p corespunde curentului necesar reformării stratului pasivator, care se dizolvă în condițiile date. El este deci în funcție de natura stratului, de mediu, temperatură, mișcare relativă mediu-metal etc. Concentrația substanței oxidante, deci a inhibitorului, necesară pentru a asigura trecerea curentului i_{cr} și deci a asigura trecerea metalului în stare pasivă se numește, prin analogie, concentrație critică a inhibitorului. Pentru a asigura refacerea stratului pasivator degradat accidental și pentru a asigura cu-

rentul de pasivare pe o perioadă oarecare, concentrația inhibitorului trebuie să depășească concentrația critică.

Dacă am aprecia calitatea de inhibitor a unei substanțe oxidante numai după cele expuse mai sus, am putea deduce că orice substanță oxidantă cu un potențial mai pozitiv decît $\Delta\Phi_p$ și la o concentrație suficient de mare ar putea fi inhibitor anodic de coroziune. În realitate, multe substanțe puternic oxidante (cum sînt ClO_4^- sau NO_3^-) nu pot trece metalele în stare pasivă pentru că nu se reduc cu viteză suficient de mare, sau nu asigură stabilitatea peliculei formate. Ca urmare, potențialul redox nu e o caracteristică singulară a inhibitorilor anodici oxidanți. Importanța cineticii procesului în stabilirea calității inhibitorului a fost arătată în multe lucrări [22, 23]. De exemplu, în soluții neutre de Na_2SO_4, fierul e ușor pasivat de TcO_4^-, dar nu e pasivat de $Cr_2O_7^{2-}$, cu toate că potențialul redox al primului e mai puțin pozitiv decît al celui de al doilea [24] și că, în alte medii, bicromatul este unul dintre inhibitorii cei mai utilizați.

Printre puținele substanțe care pot fi considerate inhibitori anodici oxidanți, deci care îndeplinesc, în multe medii uzuale, atît condițiile de potențial suficient de pozitiv, cît și pe cele cinetice, sînt: $Cr_2O_7^{2-}$, (CrO_4^{2-}), NO_2^-, MoO_4^{2-}, și WO_4^{2-}. Utilizate pentru protecția oțelului sînt în special sărurile anionilor $Cr_2O_7^{2-}$ (CrO_4^{2-}) și NO_2^-, care au potențialele de reducere foarte pozitive și viteza de reducere mare

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O,\ \Delta\Phi^\circ = 1{,}33\ V$$

$$2\ HNO_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow N_2O + 3H_2O,\ \Delta\Phi^\circ = 1{,}29\ V.$$

Inhibitorii din această grupă sînt numiți de multe ori „inhibitori periculoși". Două motive principale determină această denumire contradictorie noțiunii de inhibitori. În primul rînd, denumirea e justificată pentru că acești inhibitori, la concentrații sub cea critică, sînt stimulatori de coroziune funcționînd ca depolarizanți catodici. În al doilea rînd sînt periculoși și pentru că nu pot fi utilizați în mediu acid. Aceasta se observă cu ușurință urmărind expresia potențialului redox pentru fiecare caz. În cazul bicromatului, cînd avem:

$$\Delta\Phi = 1{,}33 + \frac{RT}{zF}\ \ln\frac{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2\,[H_2O]^7}$$

se observă că, odată, cu creșterea concentrației ionului de hidrogen, potențialul redox se deplasează foarte repede (cu puterea 14!) spre valori pozitive. Ca urmare, curba 3 de pe figura 45 se deplasează devenind 4. În această situație, bicromatul se reduce cu viteză mare, datorită desfășurării celuilalt proces de oxidare, nu ionizării metalului, și, ca urmare, se consumă rapid, ajunge sub concentrația critică și devine stimulator de coroziune.

Pe lîngă aspectul descris, trebuie luată în considerare și stabilitatea stratului pasivator, de obicei oxizi, stabilitate care nu este asigurată în mediul acid. În alte cazuri, cum este cel al azotitului, chiar inhibitorul nu este stabil în mediu acid. În majoritatea mediilor, la *p*H sub 6, azotiții se descompun cu formarea oxizilor de azot.

La fel de importantă este și modificarea alurei curbei anodice a metalului, odată cu creșterea acidității. În multe cazuri, în mediu acid polarizarea procesului anodic de ionizare a metalului scade iar curentul critic crește, ceea ce îngreunează trecerea metalului în stare pasivă.

În cazul substanțelor oxidante, în sprijinul mecanismului de protecție, expus mai sus, sînt lucrările care permit corelarea între cantitatea de substanță redusă și cantitatea de electricitate ce este necesară în condițiile date, pentru a aduce metalul în stare pasivă. S-a constatat că întreaga cantitate de crom ce se reduce rămîne adsorbită la suprafața oțelului. S-a folosit, de exemplu, soluție de cromat cu izotopul radioactiv ^{51}Cr și s-a măsurat radioactivitatea unei suprafețe după expunere în mediu cu inhibitor. Radioactivitatea s-a situat la aproximativ $3 \cdot 10^{12}$ atomi de crom pe un centimetru pătrat, adică $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ echivalenți, ceea ce corespunde la 0,015 culombi/cm^2.

Viteza de creștere a radioactivității suprafeței oțelului la început e mare, iar după ce metalul e pasiv scade, ajungînd la $0{,}03 \cdot 10^{-6}$ A/cm^2, adică la ordinul de mărime a lui i_p. Viteza de creștere a radioactivității suprafeței oțelului crește, ca și i_p, odată cu temperatura, cu scăderea *p*H-ului, cu ridicarea concentrației de Cl^-, adică odată cu aceiași factori a căror modificare e însoțită și de creșterea lui i_p [25, 26, 27].

Concentrația critică pentru CrO_4^{2-}, NO_2^-, MoO_4^{2-} și WO_4^{2-} este situată în limitele de 10^{-3}—10^{-4} M/l [28]. Această concentrație de 10^{-3} M/1 pentru Na_2CrO_4 înseamnă 0,016% sau 160 p.p.m.

La unii inhibitori, cum sînt molibdații și vanadații, este necesară și prezența oxigenului pentru a se obține efectul de inhibare a coroziunii oțelului. Probabil viteza de reducere a acestora nu este suficient de mare la *p*H în jur de 7 (unde se utilizează), pentru a putea atinge curentul critic, trebuind să fie adăugată și reducerea oxigenului. În cazul cromaților și azoților prezența oxigenului nu este necesară.

Cromații au efecte bune de inhibare a coroziunii și în cazul altor metale, cum ar fi Cu, Zn, Pb, Mg, dar protecția în acest caz se datorează probabil formării unui strat relativ gros de cromați insolubili sau a unui amestec de cromați și oxizi. Dealtfel și în cazul protecției oțelului, în prezența clorurilor se pot forma straturi relativ groase de compuși ai cromului trivalent în amestec cu oxizii de fier. Și în aceste cazuri, formarea unui strat relativ gros pe suprafața zonelor anodice are același efect de pasivare a metalului.

Cromații sînt utilizați, mai ales, în cazul apelor de răcire, de exemplu, la motoare cu ardere internă, aparate de distilare (cu circuitul apei închis) etc. În asemenea cazuri concentrațiile uzuale pot ajunge și pînă la 0,04—0,1% în Na_2CrO_4. Această cantitate este cu atît mai mare cu cît sînt mai mari temperatura și conținutul de cloruri în apă. Menținerea concentrației cromatului în limitele necesare se asigură prin analize periodice. *p*H-ul trebuie menținut în limitele 7,5—9,5. Limitarea utilizării cromaților în calitate de inhibitori de coroziune se datorează, de multe ori, prezenței în mediul respectiv al unor substanțe organice, pe care le-ar putea oxida. Așa se întîmplă cu soluțiile de etilenglicol utilizate în sistemele de răcire a motoarelor automobilelor. În asemenea cazuri, drept inhibitor se utilizează boraxul, cu sau fără adaosuri de uleiuri sulfonate. Poate fi utilizat și mercaptobenztiazolul, care este un inhibitor specific pentru protecția cuprului, sau un amestec de 0,1% azotit de sodiu și 1,5% benzoat de sodiu.

Cu titlu orientativ, în tabelul 11 e redată acțiunea de inhibare a coroziunii oțelului obișnuit de către cromatul de sodiu, în funcție de temperatură și cantitatea de clorură prezentă, la o agitare moderată (expunere 14 zile).

Datele prezentate în tabelul 11 sînt doar orientative, întrucît în multe cazuri, mai ales la concentrații relativ mari de clorură și temperatură ridicată, coroziunea se concentrează în „puncte" și, ca urmare, exprimarea în mm/an a vitezei de coroziune nu este prea elocventă.

Tabelul 11

gr/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$		0	0,1	0,5	1,0
% NaCl	Temperatura °C	Viteza de coroziune în mm/an			
0	20	0,53	0,0025	0,0025	0
	75	0,90	0,35	0,01	0,005
	90	0,43	0,28	0,01	0
0,002	20	0,66	0,015	0	0
	75	1,70	0,13	0,005	0
	90	0,53	0,43	0,13	0,0076
0,05	20	0,79	0,03	0,038	0,02
	75	2,16	0,05	0,076	0,05
	90	0,58	0,18	0,13	0,05
3,5	20	0,61	0,043	0,04	0,038
22,0	20	0,18	0,023	0,015	0,038

Azotitul de sodiu este utilizat ca inhibitor de coroziune mai ales acolo unde nu este posibilă utilizarea cromatului. Un asemenea caz, cu mare importanță economică, este cel al transportării unor produse petroliere prin conducte îngropate. Un produs petrolier prelucrat în prezența apei ce conține săruri (sau chiar la exploatare, cînd cu siguranță vine în contact cu apa) dizolvă o cantitate foarte mică de apă și săruri. Dacă, în continuare, este transportat prin conducte la nivelul solului sau îngropate, deci la temperatură mai scăzută, o parte din apă se va separa, solubilitatea ei în petrol fiind mai mică. Concomitent și sărurile conținute vor trece în mare majoritate, în apa ce se separă în partea inferioară a conductei. În asemenea situații s-a constatat o coroziune puternică a conductelor în partea inferioară, deoarece și solubilitatea oxigenului este mai mare de aproximativ 6 ori în apă decît în produsele petroliere.

Un adaos continuu de soluție de azotit, în produsul petrolier, prin injecție direct în conductă, evită complet acest tip de distrugere.

Azotitul se utilizează cu bune rezultate și în amestecurile de apă-ulei mineral, amestecuri utilizate la uzinarea metalelor. Concentrația utilă în aceste cazuri este de 0,1—0,2% $NaNO_2$.

Sînt multe săruri care adăugate unui mediu apos pot contribui la formarea unor precipitate. Acestea vor adera, mai mult sau mai puțin la suprafața metalului, blocînd-o. Cele care pot fi considerate inhibitori sînt relativ puține. În special este vorba de unele săruri alcaline care, prin hidroliză, ridică *p*H-ul la valori în jur de 10. Dacă și anionul este convenabil, atunci

se formează „cruste" stabile, de obicei pe zonele anodice și, deci, împreună cu ionul rezultat din ionizarea metalului. Astfel acționează carbonatul de sodiu, tetraboratul de sodiu, fosfatul de sodiu și silicatul de sodiu. Îndeosebi fosfatul și silicatul au efecte foarte bune, întrucît formează fosfați micști sau silicați cu ionii rezultați în procesul de ionizare a metalului, compuși ce precipită și aderă pe zonele anodice.

Folosirea fosfaților (polifosfaților) ca inhibitori anodici impune două condiții esențiale: prezența oxigenului și ridicarea *p*H-ului de obicei peste 8 (sau cel puțin 8).

Prezența oxigenului este necesară pentru ca prin coroziunea oțelului, ce are loc inițial, să apară ionii feroși, care apoi precipită ca fosfat pe zonele anodice. Stabilitatea precipitatului e asigurată prin ridicarea *p*H-ului. O aderență mai bună și o stabilitate mai mare au fosfații micști de calciu și fier, motiv pentru care în prezența ionilor de calciu efectul de inhibiție a fosfaților e și mai bun.

În apă deaerată, prezența fosfaților duce la mărirea vitezei de coroziune.

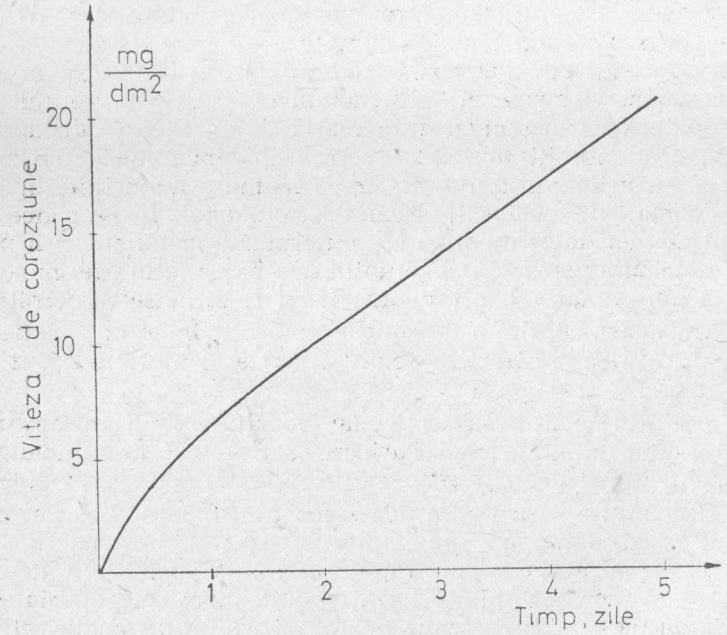

Figura 46

În figura 46 este redat efectul a 60 p.p.m. polifosfat de sodiu asupra coroziunii oțelului moale în apă deaerată [29].

În figurile 47 și 48 poate fi urmărită influența conținutului de oxigen și ioni de calciu asupra vitezei de coroziune a oțelului moale, și la o expunere de 48 de ore și temperatură de 25°C [29].

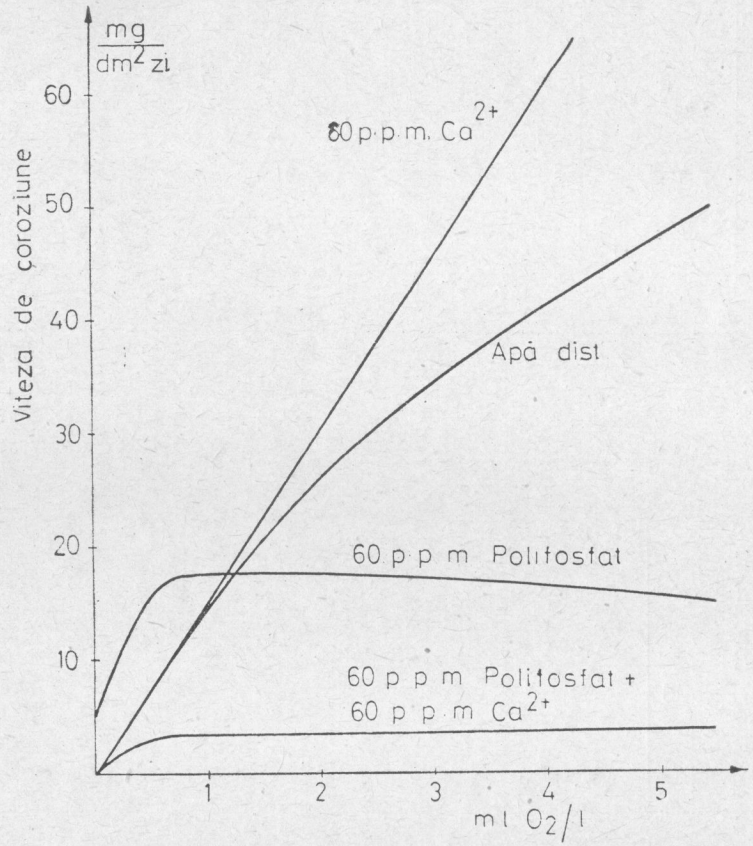

Figura 47

Creșterea conținutului de ioni Cl^- duce la necesitatea adăugării de fosfați pînă la cîteva mii de p.p.m. pentru asigurarea protecției concomitent cu necesitatea ridicării *p*H-ului în jur de 10.

În figura 49 se observă că pentru a reduce viteza de coroziune a oțelului în soluții ce conțin 550 p.p.m. Cl^- (875 p.p.m. NaCl) sînt necesare peste 5 000 p.p.m. ion PO_4^{3-} la *p*H=10 [30].

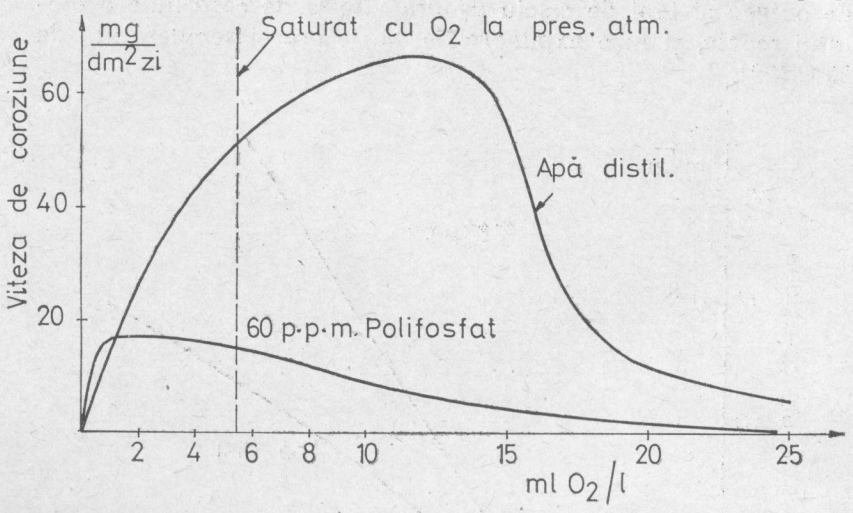

Figura 48

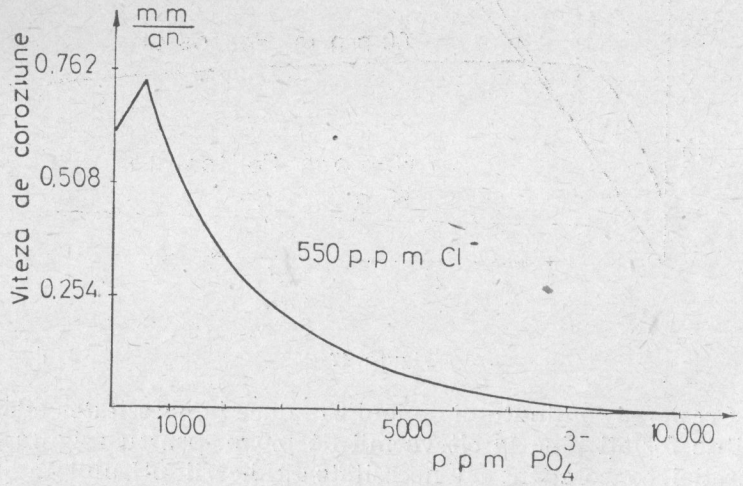

Figura 49

Efectul ionilor de calciu este foarte mare încît, în prezența a 50—100 p.p.m. ioni de calciu, scade simțitor cantitatea de fosfat necesară reducerii vitezei de coroziune, chiar la un con-

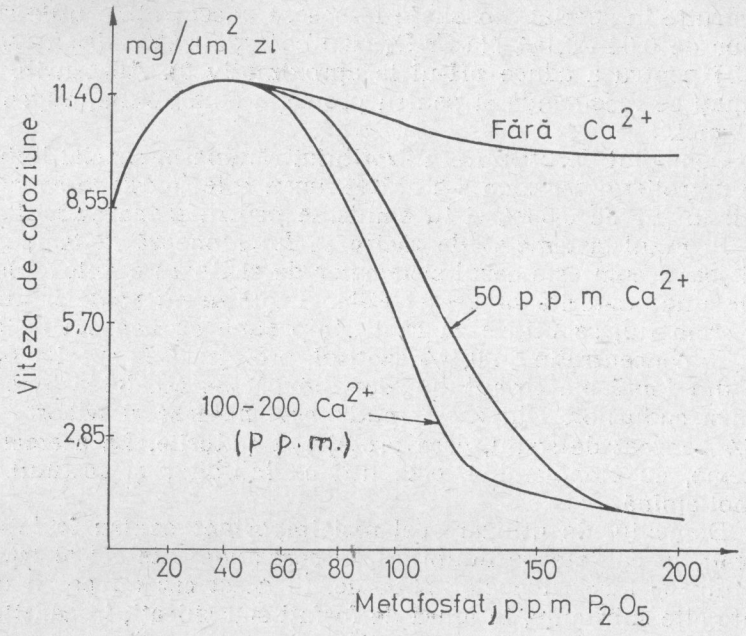

Figura 50

ținut mare de Cl^-. În figura 50 [31] este redată influiența prezenței ionului de calciu asupra vitezei de coroziune a oțelului în apă (apă ce conține 2 500 p.p.m. NaCl și diverse cantități de metafosfat) la o durată a încercărilor de 35 de zile. Chiar la concentrații de 25 000 p.p.m. NaCl este suficientă o cantitate de metafosfat de 150 p.p.m., dacă este prezentă o cantitate suficientă de ioni Ca^{2+} (100—200 p.p.m.), [31].

Silicatul de sodiu este avantajat față de fosfați prin faptul că, în funcție de raportul $Na_2O : SiO_2$, poate fi utilizat și la valori mai mici ale *p*H-ului. Astfel, la raportul 1 : 1,3 are efecte bune în apă la valori ale *p*H-ului cuprinse între 6 și 8, iar la raportul 1 : 2,1 se poate folosi la *p*H sub 6. Pentru protecția oțelului în apă potabilă e suficientă o cantitate de silicat de sodiu de 15—20 p.p.m.

Condițiile de utilizare, domeniul și concentrațiile la care este eficace sînt specifice fiecărui inhibitor. Astfel, cromații se utilizează în special în cazul sistemelor de răcire a motoarelor cu ardere internă sau asemănătoare, atunci cînd acestea sînt construite în special din aliaje feroase. Concentrațiile utile sînt în jur de 0,04—0,1% $Na_2Cr_2O_4$ (sau corespunzător $Na_2Cr_2O_7$ și NaOH pentru a aduce *p*H-ul la aproximativ 8). Adaosurile de cromați se recomandă și pentru protecția aluminiului, cuprului și alamei.

Domeniul de utilizare a azotitului rămîne în special industria petrolieră, așa cum s-a arătat, unde este folosit la concentrații în jur de 0,06% și în emulsiile pentru uzinarea metalelor. În cazul sistemelor de răcire ce funcționează la temperaturi joase, cum este cazul sistemelor de echipare a autovehiculelor, unde datorită prezenței etilenglicolului nu poate fi utilizat cromatul, se utilizează azotit împreună cu benzoat de sodiu. În concentrație de 0,1% azotitul, protejează în special părțile din fontă ale circuitului, dar din păcate accelerează coroziunea sudurilor. Din acest motiv este necesar și adaosul de 1,5% benzoat de sodiu, care protejează sudurile. La asemenea sisteme, cu etanolamină, este util ca inhibitor și fosfatul de etanol amină.

Domeniul de utilizare cel mai important pentru fosfați și silicați, în calitate de inhibitori de coroziune este cel al transportului și stocării apelor potabile. În acest caz nu pot fi utilizate alte substanțe, în afară de fosfați sau silicați, în cantitate mică. Un adaos de 2 p.p.m. polifosfat de sodiu duce la scăderea culorii roșietice a apelor potabile, datorită prezenței ruginei în suspensie sau sărurilor ferice. Deoarece apele potabile conțin, întotdeauna, și oxigen și ioni de calciu, polifosfații acționează și ca inhibitori de coroziune.

Efecte asemănătoare, de scădere a coloratiei roșietice a apelor în contact cu tubulatura din fontă sau oțel, sau a coloratiei depozitelor albăstrui în cazul apelor în contact cu tubulatura de cupru are și adaosul de 4—15 p.p.m. SiO_2 (ca silicat de Na). Asemenea efecte nu se constată însă la toate apele potabile pentru adaosul de silicat [4].

Este semnalată utilizarea polifosfaților în concentrații de 10—100 p.p.m. și pentru micșorarea agresivității apelor în sistemele de răcire, cu adaosuri de săruri de zinc. În asemenea situații, polifosfații se descompun lent în ortofosfați, care împreună cu Ca^{2+} sau Mg^{2+} formează depozite în special pe părțile calde ale sistemului. Spre deosebire de cromați, dacă temperatura nu este prea ridicată, prezența fosfaților favorizează dezvoltarea unor microorganisme, fapt ce atrage după sine necesitatea altor adaosuri. Din aceste motive, în asemenea cazuri, fosfații nu sînt așa de siguri ca și cromații, dar au avantajul lipsei de toxicitate. În plus, se utilizează în concentrații mai mici.

Sînt eficace pentru prevenirea coroziunii și amestecuri de cromați și fosfați.

Inhibitorii catodici cuprind substanțele care, în condițiile desfășurării proceselor de coroziune, pot produce, pe suprafața zonelor catodice, filme sau straturi insolubile, izolînd astfel zonele catodice și împiedicînd desfășurarea proceselor catodice.

Pentru fier și aliaje sînt utile substanțe ca $ZnSO_4$, $BeCl_2$, $Ca(HCO_3)_2$, săruri ale arsenului, bismutului, mercurului etc. Bicarbonatul de calciu, relativ solubil, în mediul alcalin din zona catodică, formează carbonatul de calciu insolubil, sub forma unui strat mai mult sau mai puțin dens. $Ca(HCO_3)_2 + NaOH \longrightarrow CaCO_3 + NaHCO_3 + H_2O$. Această situație poate explica, de exemplu, faptul că apele dure sînt mai puțin agresive din punct de vedere al coroziunii. Sărurile de zinc, cum sînt $ZnCl_2$ și $ZnSO_4$, în mediul alcalin, specific zonelor catodice, formează $Zn(OH)_2$ care izolează catodul. Asemănător se presupune că acționează și mici cantități (pînă la 0,5 g/l) de $BeCl_2$.

Altă grupă de inhibitori catodici, aceea a sărurilor metalelor mai nobile ca hidrogenul, As, Bi, Hg, duc la formarea unui strat din metalul respectiv pe zona catodică, prin reducerea ionilor lor înaintea ionului de hidrogen. Pe aceste metale, ai căror ioni fiind mai nobili se reduc înaintea ionului de hidrogen, suprapotențialul la descărcarea hidrogenului este mai mare decît pe eventualele incluziuni catodice pe care le conținea metalul de bază și, deci, în prezența lor, viteza de coroziune va scădea. Prezența numai a 0,045% As în H_2SO_4 reduce viteza de coroziune a oțelului de peste 10 ori, așa cum se vede în figura 51. Asemenea inhibitori nu au întotdeauna aceleași efecte și asupra coroziunii cu depolarizare de oxigen [2].

Sărurile ionului mercuric, în special clorura, sînt foarte utile în protejarea anozilor din zinc la elementele galvanice cu bioxid de mangan. În acest caz $HgCl_2$ se adaugă electrolitului în cantitate de 1—3 g/l.

Din modul cum acționează acești inhibitori, se poate deduce faptul că ei nu sînt utili în mediu foarte puternic acid, în special cei ce formează precipitate pe zonele catodice. În această situație, la aciditate mare, nici zonele învecinate cu catozii

microelementelor nu pot rămîne alcaline și, ca urmare, stabilitatea precipitatelor este compromisă.

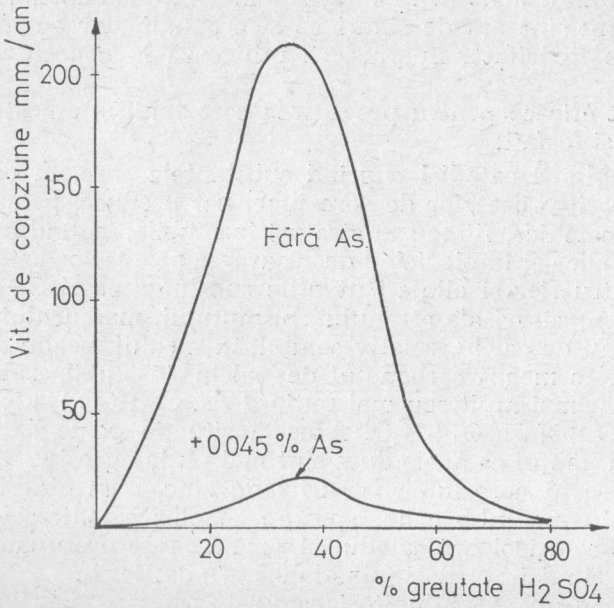

Figura 51

Inhibitorii de adsorbție sînt, în general, substanțe organice care se adsorb pe suprafața metalului pe zonele anodice și/sau pe cele catodice, ducînd la scăderea vitezei de coroziune. Mecanismul prin care asemenea substanțe adsorbite pe suprafața metalelor și aliajelor interferă cu procesul de coroziune nu este pe deplin elucidat. Este posibil să se creeze o barieră pur fizică, prin care inhibitorul cauzează o încetinire a transportului agentului participant la procesul de coroziune. De exemplu, mulți inhibitori sînt compuși cationici cu azot, care se adsorb preferențial pe zonele catodice împiedicînd accesul ionilor de hidrogen. Această teorie a „filmului barieră" implică orice fel de legături între inhibitori și metal, legătura avînd importanță secundară în mecanism.

Al doilea mecanism de explicare a procesului de inhibiție se bazează pe schimbarea posibilă a reactivității metalului. Dacă este micșorată activitatea suprafeței metalului în prezența inhibitorului, nu este necesar să fie implicată o barieră mecanică pentru explicarea inhibiției. Probabil că, de la caz la caz, este valabil unul sau altul dintre mecanisme [32].

Au fost propuse și utilizate foarte multe substanțe organice în calitate de inhibitori de coroziune. Cîteva clase, dintre cele mai des citate, sînt enumerate mai jos:

— Amine grase, primare, R—NH_2, unde R poate fi o catenă lineară cu 10—20 atomi de carbon în moleculă.

— Amine grase secundare, R_2—NH, diaminele grase R——NH—$(CH_2)_3$—NH_2, unde R poate fi, de asemenea, un rest hidrocarbonat cu 10—20 atomi de carbon.

— Amine aromatice.

— Amine grase, primare sau secundare, solubilizate prin tratare cu cantități echivalente de acizi grași sau etoxilate.

— Săruri cuaternare de amoniu.

— Aminoacizi naturali sau sintetici.

— Aldehide.

— Mercaptani, R—SH, acizi sulfonici superiori, R—SO_3H, sulfoxizi, R_2SO, derivați ai tioureei, (R—NH)CS etc.

De foarte multe ori, asemenea inhibitori de adsorbție nu sînt substanțe pure ci niște amestecuri care rezultă ca subproduși în industria chimică.

Clasificarea acestor substanțe după locul de acțiune nu este posibilă întrucît, de multe ori, se adsorb atît pe zonele catodice, cît și pe cele anodice. Mai mult, gradul de acoperire a diverselor zone este în funcție nu numai de natura substanței, ci și de concentrația ei. În tabelul 12, este exprimat gradul de acoperire, în procent de suprafață acoperită, pentru cazul oțelului moale, în 5% acid sulfuric la 70°C.

Tabelul 12

Concentrația m. moli/l	Tiouree		β-naftochinolină	
	% suprafață acoperită			
	Catod	anod	Catod	anod
0,003	3	3	—	4
0,01	22	22	—	20
0,03	70	70	—	40
0,1	90	92	—	70
0,3	90	99	5	85
1	90	99	20	95
3	90	99	35	98
10	—	—	60	99

Faptul că asemenea inhibitori acționează de multe ori atît asupra zonelor catodice, cît și anodice este ilustrat și de modificarea uneori neesențială a potențialului metalului în prezența inhibitorului față de absența lui. Aceasta pledează pentru o modificare simultană a polarizării zonelor catodice și a celor anodice. Cîteva date sînt redate în tabelul 13. Ele se referă la cazul oțelului în soluție de 10%: H_2SO_4 la 25°C [33].

Tabelul 13

Inhibitorul	Concentrația inhibitorului m. mol/l	Viteza de coroziune $mg/dm^2 \cdot zi$	$\Delta\Phi$ mV (E, N, H)
Fără inhibitor	—	3 824	—235
Chinolină	0,0063	1 480	—201
Chinolină	0,063	488	—181
Naftochinolină	0,0063	312	—177
Naftochinolină	0,063	236	—172
2,4 Dimetilchinolină	0,0063	1 284	—192
2,4 Dimetilchinolină	0,063	484	—176
2,6 Dimetilchinolină	0,0063	712	—192
2,6 Dimetilchinolină	0,063	256	—170
Acridină	sol-sat.	1 616	—227

Concentrațiile la care se utilizează acești inhibitori sînt de ordinul a 10^{-5}—10^{-3} moli/l și sînt specifice fiecăruia. În general, la adăugarea inhibitorului, efectul apare aproape brusc, odată cu creșterea concentrației, apoi, la creșterea în continuare a concentrației, viteza de coroziune scade neesențial. Efectul de inhibiție a coroziunii oțelului în H_2SO_4 5% la 40°C pentru cazul cîtorva inhibitori este reprezentat în figura 52.

În ceea ce privește temperatura de lucru cu inhibitori de adsorbție, specificitatea este și mai marcată. Astfel, ortotoliltiourea este un inhibitor pentru coroziunea oțelului mai eficace la temperatură ridicată (de exemplu, în H_2SO_4). Alți inhibitori, cum sînt derivații chinolinei, sînt mai eficace la temperaturi scăzute. Așa cum se vede și din figura 52, pentru a ajunge la același grad de protecție a oțelului la 40°C în H_2SO_4 este nevoie de o concentrație a chinolinei cu aproximativ 3 ordine de mărime mai mare decît ale orto sau paratoliltioureei.

Calitățile lor (foarte eficace inhibitori de coroziune, eficacitate și în medii puternic acide, ca și la temperaturi uneori destul de ridicate) determină ca inhibitorii de adsorbție să fie foarte larg utilizați.

Domeniul în care acești inhibitori excelează, dealtfel și primul domeniu în care au fost larg utilizați, este decaparea metalelor. Sensul în care este utilizată denumirea de decapare aici este mai larg decît de obicei și se referă la toate procedeele care urmăresc să îndepărteze un strat oarecare de pe suprafața unui metal, fără a ataca metalul.

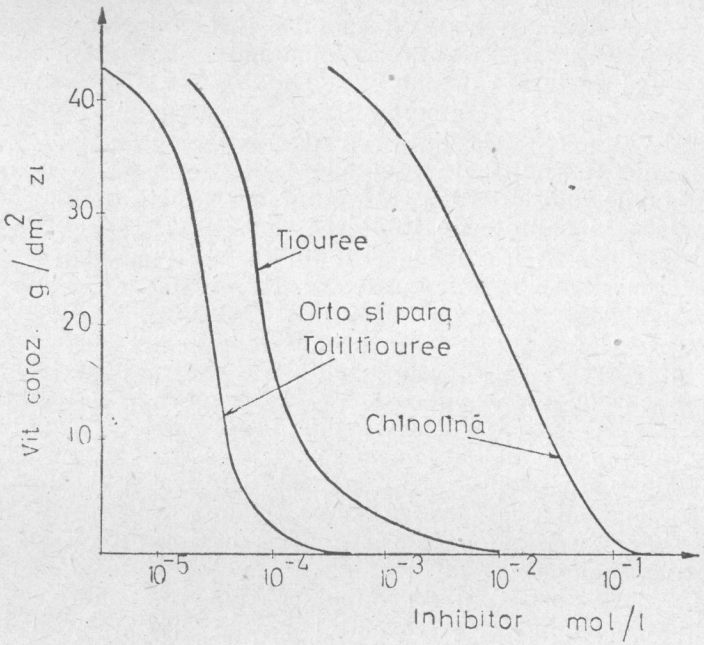

Figura 52

Primele aplicații în acest sens au fost făcute la decaparea intermediară a oțelului în procesul de laminare pentru obținerea tablelor subțiri. Dacă nu se îndepărtează oxizii de pe suprafața materialului, aceștia în timpul laminării se imprimă în material, iar la laminare în continuare se poate ajunge la adevărate „site" în loc de table subțiri. Îndepărtarea oxizilor de pe suprafață se face cu soluții foarte agresive (de exemplu, amestec de H_2SO_4 și HCl la cald). Or, fără inhibitori pe lîngă oxizi este puternic atacat și metalul. Inhibitorii de adsorbție utilizați protejează selectiv suprafața metalului, lăsînd să se dizolve doar straturile de oxizi. La început au fost utilizate în

acest scop substanțe superficial active, cum ar fi cleiul de oase. În prezent se utilizează mercaptani și derivații lor tioacizi sau alți compuși organici polari.

La noi în țară se produc pentru asemenea scopuri un inhibitor sub denumirea de Sintam 12, util mai ales în mediul clorhidric, Sintam 50 (acetat de laurilamină) și Sintam 58, utili în mediu sulfuric.

De multe ori se pune problema curățirii suprafeței unui metal de alte straturi, cum ar fi depunerile de pe țevile încălzitoare ale cazanelor. În asemenea situații se obțin rezultate excepționale folosind 10% HCl, chiar la temperaturi de pînă la 70°C, dacă în calitate de inhibitor se adaugă 0,1% hexametilentetraamină. În asemenea situații, în 5—15% HCl se utilizează și Sintam 12, la concentrații de 200 p.p.m.

Asemănător se pune problema și în privința protecției tubulaturii sondelor, prin care circulă soluții sau suspensii bogate în săruri de calciu. Ele pricinuiesc depuneri mari, în special de carbonați. Dezincrustarea se face tot prin injecții de soluții de HCl, la care se adaugă în proporție de 100—300 p.p.m. amine sau poliamide grase (eficace pînă la temperaturi sub 100°C). În același scop se poate utiliza și Sintamul 12. Pentru sondele de mare adîncime, cînd temperaturile depășesc 150°C, se impune folosirea altor inhibitori, cei pe bază de săruri de arsen.

De multe ori, pentru recuperarea unei mai mari cantități de țiței, se pompează în zăcămînt ape de suprafață, bogate în bioxid de carbon și oxigen, ape destul de agresive. Și în asemenea cazuri sînt foarte eficace inhibitorii de adsorbție.

Eficacitatea multor inhibitori din această categorie este așa de bună încît se pot transporta soluții de acizi ca HCl sub 20% sau H_2SO_4 sub 50% în cisterne din oțel obișnuit. Dintre produsele autohtone se recomandă, în asemenea medii, Sintam 12 și Sintam 58 [34].

În multe alte situații, inhibitorii de adsorbție se pot aplica direct pe suprafața pieselor supuse conservării, împreună cu uleiuri minerale sau unsori consistente. Utile în asemenea cazuri sînt multe amine, naftenatul de zinc, uleiuri sulfonate, lanolina.

Inhibitorii în fază de vapori (numiți așa pentru că în procesul de protecție trec printr-o fază de vapori), acționează tot ca inhibitori de adsorbție. Folosirea acestora se impune mai ales pentru că aplicarea uleiurilor sau a unsorilor, cu sau fără inhibitori, în scopul protecției suprafețelor, are unele dezavan-

taje importante. În primul rînd, pentru reutilizarea unei piese sau a unui aparat tratate cu uleiuri sau unsori este necesară degresarea acestora. Or, operație este, de obicei, costisitoare, mai ales în cazul unor piese de mare finețe, cînd pentru curățire se consumă solvenți scumpi. Nici eficacitatea protecției nu este întotdeauna satisfăcătoare, mai ales cînd este vorba de variații mari de temperatură, umiditate etc. (cazul transporturilor pe mare, de exemplu).

Pentru asemenea situații se utilizează tot mai mult inhibitorii în fază de vapori. În fond este vorba de niște substanțe care au tensiune de vapori potrivită, de obicei foarte mică și care în spații închise pot forma o concentrație suficientă de vapori, încît să se adsoarbă pe suprafața metalului de protejat. Piesele ambalate etanș, de obicei în hîrtie bine impregnată cu parafină, pot fi păstrate timp îndelungat, dacă, împreună cu ele, se introduc asemenea substanțe. La dezambalare piesele pot fi folosite imediat, fără altă pregătire.

Unul dintre cei mai utilizați inhibitori este azotitul de ciclohexilamoniu. Acesta este o substanță albă, cristalină, cu o tensiune de vapori de 10^{-4} mm Hg la 21°C. Un gram din această substanță poate satura cu vapori 500 mc aer. Substanța protejează foarte bine oțelul, dar nu și zincul, magneziul și cadmiul cărora le este activator de coroziune.

Pe lîngă mecanismul de adsorbție a vaporilor, asemenea substanțe, care pot elibera NO_2^-, pot acționa ca inhibitori și printr-un mecanism de pasivare a suprafețelor, datorită azotitului. Un asemenea mecanism are, foarte probabil, loc în cazul amestecului de uree și azotit de sodiu, utilizat la impregnarea hîrtiei pentru ambalaje așa-numite protectoare împotriva coroziunii. Probabil în prezența umidității, amestecul reacționează și eliberează azotit de amoniu volatil, astfel că ionii de azotit ajung la suprafața metalului ambalat.

Carbonatul de ciclohexilamoniu, deși are o tensiune de vapori de 4×10^{-1} mm Hg la 25°C, deci mult mai mare decît a azotitului de mono- sau diciclohexilamoniu, are avantajul că protejează aluminiul și zincul, iar asupra cadmiului nu are efect. Viteza de coroziune a cuprului, magneziului și alamei este mărită în prezența carbonatului de ciclohexilamoniu.

Mai sînt propuși pentru utilizare și alți compuși în calitate de inhibitori în fază de vapori: azotitul de diizopropilamoniu și de diizobutilamoniu, carbonații de diciclohexilamoniu și de monoetilamoniu, benzonații de amilamoniu, de izopropil-

Tabelul 14

Domeniul de aplicare	Inhibitorul recomandat	Metalul sau aliajul pe care îl protejează
Soluţii saline neutre, industria frigului, diverse saramuri	Bicarbonat de calciu	Toate metalele
	Cromaţi	Fe, Zn, Cu, alamă
	Fosfaţi	
	Benzoat de sodiu	Fe, Zn, Cu, Pb, alamă
		Fe şi aliaje
Sisteme de încălzire şi condensare a vaporilor	Fosfaţi, metafosfaţi de Ca şi Na	Fe, Zn, Cu, Al alamă
	Amoniac	Oţeluri
	Marfolină şi octadecilamină	Oţeluri
Medii acide	Anilină, etilamină, dietilamină, baze cuaternare de amoniu şi derivaţii, β-naftilamină, piridină, quinolină, naftochinolină, dibenzilsulfoxid, naftilquinolină, orto şi paratolil-tiouree, tiodiglicol, acridină, rezidii de uleiuri sulfonate, ulei de ricin sulfonat, hexametilentetraamină, tioureea, furfurolimina.	Oţeluri diverse
	Furfurol	
	Ciclohexanona, metilciclohexanul	Cupru Aluminiu
Atmosferă, medii de volum limitat (spaţii închise)	Amoniac, morfolină, carbonat de ciclohexilamoniu, azotit de diciclohexil amoniu, benzoat de amilamoniu, benzoat de izopropilamoniu, benzoat de etanolamoniu, azotiţi de diizopropilamoniu şi de diizobutilamoniu, carbonat de metilciclohexilamoniu, carbonat de monoetilamoniu.	Oţeluri diverse
Sisteme de apă potabilă	Bicarbonat de calciu, hidroxid de calciu, silicat de sodiu, fosfaţi	Oţeluri, Cu, Zn, alamă

Tabelul 14 (continuare)

Domeniul de aplicare	Inhibitorul recomandat	Metalul sau aliajul pe care îl protejează
Rafinării de produse petroliere, manipularea prod. petroliere. Echipament minier	Fosfaţi, metafosfaţi de Ca şi Na, $NaNO_2$, silicaţi, benzoat de sodiu, Mercaptobenztiazol	Oţeluri, Cu, Zn, alamă, Al
Echipamente în apă nepotabilă	Bicarbonat de calciu	Oţeluri şi alte metale
Acid azotic	Uree, tiouree, hidroxilamină, hidrazină	Diverse metale, în special Cu, oţel
Soluţii alcaline	Silicat de sodiu, fosfat de sodiu, tanin	Oţel
	Linoleat de cobalt, rezorcină, β-naftol, glucoză, furfurol, sulfat de hidrazină etc.	Cupru
	Fluorosilicat şi silicat de sodiu, gumă arabică, agar-agar, glucoză (18%), extract de turbă	Aluminiu
	Sulfură de sodiu	Zinc
Soluţii de îngrăşăminte azotoase, azotat de amoniu-amoniac	Mercaptoetanoli, tiocianaţi de amoniu, mercaptobenztiazolul, tioureea	Oţel carbon (sub 40°C şi perioade sub 14 zile)
Medii cu activitate bacteriană	Acetaţi ai aminelor grase care au 11—13 atomi de carbon, săruri cuaternare de amoniu, formol	Oţeluri şi alte metale

amoniu şi de etanolamoniu. În amestec se utilizează ureea cu azotitul de sodiu.

Cîteva situaţii de utilizare a inhibitorilor şi inhibitorii cei mai indicaţi, sînt sintetizate în tabelul 14.

2. PROTECȚIA ÎMPOTRIVA COROZIUNII PRIN MICȘORAREA INTENSITĂȚII DE DESFĂȘURARE A PROCESELOR CATODICE SAU ANODICE

Micșorarea vitezei de coroziune a unui metal sau aliaj, adică îmbunătățirea rezistenței la coroziune, se poate realiza fie reducînd intensitatea de desfășurare a proceselor catodice ce au loc în timpul coroziunii, fie reducînd intensitatea de desfășurare a proceselor anodice. Cum cele două procese sînt cuplate și se petrec concomitent în timp, deși separat în spațiu, reducerea intensității de desfășurare a unui proces implică și reducerea intensității de desfășurare a celuilalt proces.

Vorbim, deci, în continuare, de reducerea intensității proceselor catodice sau anodice, sau cu alte cuvinte despre reducerea activității de desfășurare a proceselor catodice sau anodice, pentru a preciza locul unde acționăm pentru micșorarea vitezei de coroziune.

2.1. REDUCEREA INTENSITĂȚII DE DESFĂȘURARE A PROCESELOR CATODICE

Reducerea intensității de desfășurare a proceselor catodice se poate realiza prin reducerea zonelor și a numărului zonelor pe care au loc procesele catodice. Aceasta înseamnă, de fapt, reducerea gradului de impurificare a metalului în cauză. Acest mod de lucru nu este operativ cel puțin din două motive. În primul rînd, purificarea metalului implică, uneori, cheltuieli foarte mari, alteori nici nu este posibilă în producția curentă. În al doilea rînd, calitățile aliajului respectiv, cerute în domeniul de utilizare, implică prezența unor metale sau compuși, care din punct de vedere al desfășurării proceselor de coroziune sînt incluziuni catodice.

Din aceste motive, pentru reducerea vitezei de coroziune prin micșorarea intensității proceselor catodice trebuie să se urmărească fie înlocuirea compușilor ce formează aceste zone, fie dispersarea lor în toată masa aliajului. În ambele cazuri efectul trebuie să fie mărirea suprapotențialului la degajarea

catodică a hidrogenului și, ca urmare, reducerea intensității de desfășurare a acestui proces. Mecanismul prin care este influențată viteza de coroziune a mai fost prezentat cu ocazia studiului influenței naturii și a suprafeței incluziunilor catodice (Cap. I).

Coroziunea magneziului de puritate 99,99, în soluție de 3% NaCl prin expunere alternativă timp de 16 săptămîni este prezentată în figura 53 [4], unde se vede și influența creșterii impurificării cu fier. Dacă se adaugă magneziului 1% zinc sau

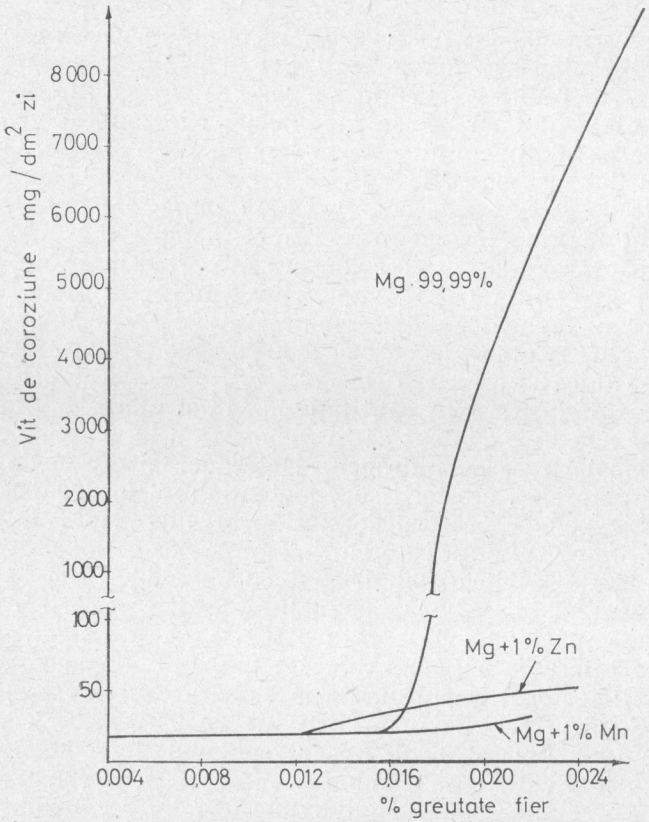

Figura 53

mangan, atunci după cum se vede în figură, viteza de coroziune scade mult. Astfel, la conținutul de 0,020% fier în magneziu, în prezența și a 1% zinc, viteza de coroziune scade de apro-

ximativ 100 de ori, iar în prezența a 1% Mn scăderea este și mai mare. Exemplul prezentat este semnificativ și pentru faptul că fiind un element foarte electronegativ, magneziul este foarte sensibil la prezența foarte multor impurități metalice, care pot apărea în timpul elaborării. Dintre asemenea impurități, frecvența cea mai mare o au fierul, nichelul și cuprul. Limita acestor elemente, oarecum admisibilă în magneziu (din punct de vedere al vitezei de coroziune) este de aproximativ 0,017% pentru fier, 0,0005% pentru nichel și 0,1% pentru cupru.

Din figura 53 se observă că, în cazul în care magneziul conține 1% zinc sau mangan, limita admisibilă pentru fier crește foarte mult. Explicația se pare că este formarea unor aliaje ale fierului cu aceste metale, pe care suprapotențialul la degajarea hidrogenului este mai mare decît pe fier. Există și păreri după care particulele de fier sînt, pur și simplu, înconjurate de către aceste adaosuri [35]. După alte păreri, compusul intermetalic format între fier și mangan este mai greu, iar la elaborarea aliajului s-ar separa în partea inferioară, ceea ce ar echivala cu o purificare a magneziului [4].

În cazul oțelurilor sînt semnalate multe asemenea situații. De exemplu, la oțelurile carbon slab aliate, un adaos de 0,1—1% arsen duce la scăderea sensibilă a vitezei de coroziune în acizi neoxidanți, deși în cantități mai mici mărește viteza de coroziune. Or, este evident că în asemenea acizi coroziunea are loc cu depolarizare de hidrogen, dar scăderea vitezei de coroziune se datorează creșterii suprapotențialului la degajarea hidrogenului pe microcatozii formați prin alierea arsenului cu impuritățile ce le conținea oțelul. Asemănător acționează adaosul de cadmiu la zincul impurificat cu Fe, Cu, Al etc.

În general, la elaborarea oțelului există o serie de elemente a căror îndepărtare este costisitoare. Două asemenea elemente interesează în mod deosebit din punct de vedere al coroziunii: fosforul și sulful. După elaborare în procesele metalurgice sulful rămîne în oțel în jur de 0,01—0,05% și formează sulfuri fie cu fierul, fie cu manganul introdus în calitate de deoxidant, care rămîne în oțel în jur de 0,5—0,8%. Sulfurile precipită ca faze individuale formînd incluziuni catodice și accelerînd coroziunea oțelului, în special în acizi neoxidanți. Fosforul variază în oțel între 0,01% și 0,1%, uneori chiar 0,2% și are efecte asupra coroziunii, care mai sînt controversate. Există totuși date după care se pare că viteza de coroziune a oțelului crește mult cu creșterea conținutului în

fosfor, ca și în sulf, așa cum se vede în figura 54 [4], care se referă la coroziunea fierului în HCl 0,1 N dezaerat.

Controversele în ceea ce privește influența fosforului pot proveni și din faptul că nu toți autorii au ținut cont în aceeași măsură de prezența altor elemente în probele studiate.

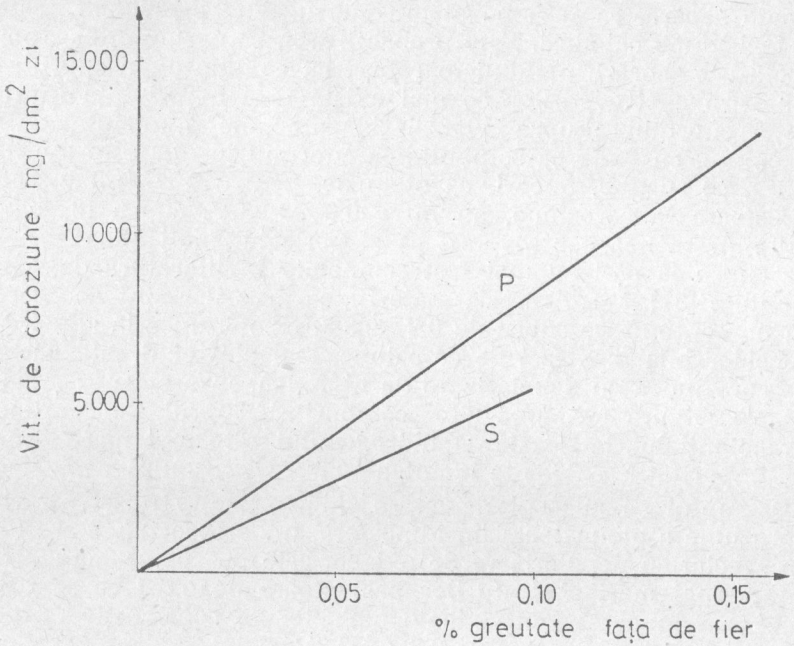

Figura 54

Ceea ce este însă general admis, este faptul că prezența cuprului în oțeluri duce la scăderea vitezei de coroziune a

Tabelul 15

Aliajul	Viteza de coroziune în mg/dm² zi în	
	0,1M acid citric pH=2,06	NaCl 4%+HCl pH=1
Fier pur (0,005% C)	29	30
Fier pur +0,02% P	165	1 000
Fier pur +0,015% S	706	2 830
Fier pur +0,11% Cu	41	390
Fier pur +0,03% P+0,10% Cu	376	606
Fier pur +0,02% S+0,08% Cu	32	186

acestora, în special în acizi neoxidanți. Cîteva date se văd în tabelul 15 și se referă la soluții dezaerate la 25°C [36].

Solubilitatea maximă a cuprului în oțel de 1,4% scade la 0,35 la temperatura de 650°C. Din acest motiv un conținut de cupru mai mare este periculos, deoarece în timpul răcirii se poate separa, ca fază bogată în cupru și care, evident, este o incluziune catodică. Este probabil deci, că nestăpînirea completă a elaborării oțelului în raport cu conținutul în cupru să fie baza controverselor ce mai există încă în privința influenței cuprului asupra vitezei de coroziune a oțelului. De exemplu, cu toate că solubilitatea cuprului în oțel este așa de mică, se susține, uneori, că oțelurile, pentru a le îmbunătăți rezistența la coroziune, au între 0,3%÷0,8% cupru [2, pag. 519]. Asemenea controverse, ca și pericolul unui adaos mare de cupru la oțel au mai fost semnalate în literatura de specialitate [37]. În orice caz, majoritatea autorilor sînt de acord că un conținut de cupru de 0,2—0,3% în oțel duce la scăderea considerabilă a vitezei de coroziune, mai ales cînd este vorba de coroziunea cu depolarizare de hidrogen. În asemenea situații este sigură formarea unor compuși cu cuprul, pe care suprapotențialul la degajarea hidrogenului este mai mare decît pe impuritățile existente înaintea adăugării cuprului.

Faptul că adaosul de cupru îmbunătățește rezistența la coroziune a oțelurilor și în atmosferă, unde coroziunea are loc în special cu depolarizare de oxigen, este pus pe seama stabilității mai mari a straturilor pasivatoare de oxizi ce se formează. Din acest motiv, toate oțelurile de construcție conțin cupru, în general în jur de 0,2%÷0,3%.

Influența favorabilă a adaosului de cupru asupra scăderii vitezei de coroziune, chiar și în atmosferă industrială, este redată în figura 55 [38].

Micșorarea intensității de desfășurare a proceselor catodice în vederea reducerii vitezei de coroziune este posibilă și prin modificarea mărimii incluziunilor catodice. Micșorînd suprafața fiecărei incluziuni catodice, deși cantitatea totală de impuritate rămîne constantă, crește densitatea de curent pe fiecare microcatod în parte (diferența de potențial între zona anodică și catodică este constantă) și deci și suprapotențialul la descărcarea depolarizatorului catodic. În felul acesta acționează multe adaosuri la oțelurile inoxidabile, dispersînd unele incluziuni catodice, cum sînt carburile de fier, crom etc. (v. și în continuare).

Un exemplu foarte des discutat este acel al comportării duraluminiului. Duraluminiul este un aliaj al aluminiului cu cuprul, care conține în jur de 4% Cu (în general 3,8÷5,2%).

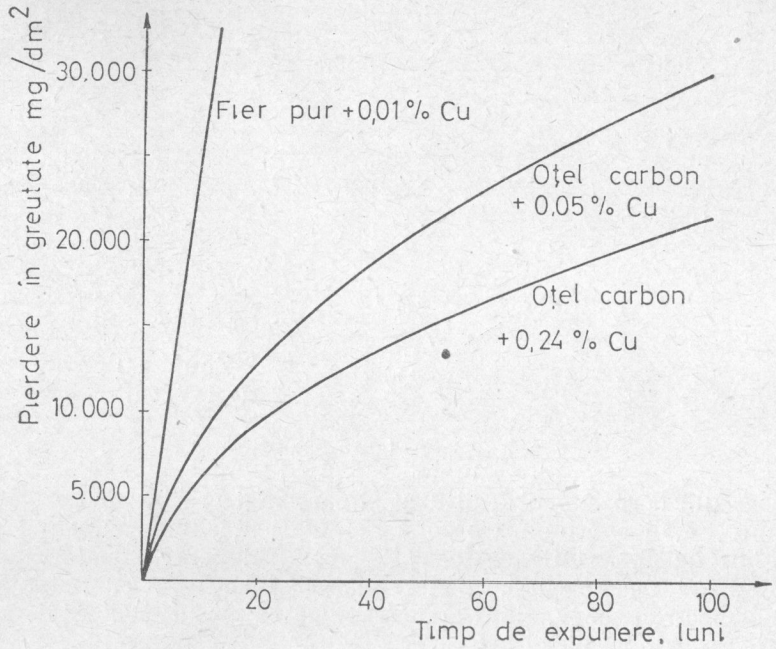

Figura 55

La temperatură obișnuită, cuprul se dizolvă în aluminiu numai în proporție de 0,1% [20], dar la temperatură mai ridicată, aliajul cu 4% Cu, duraluminiul, se prezintă ca o soluție omogenă. În timp se separă compusul intermetalic $CuAl_2$ foarte bogat în cupru (peste 50% greutate Cu) și care are un potențial mult mai pozitiv decît restul aluminiului. Această separare se face mai repede, dacă aliajul se menține timp lung la temperaturi mai ridicate, de exemplu, 100°C, sau mai încet dacă aliajul se ține la temperatura ambiantă, după ce a fost răcit brusc (călit).

Separarea compusului intermetalic $CuAl_2$ se face prin difuziunea cuprului din zonele învecinate unui centru de cristalizare, astfel că această zonă învecinată ajunge la conținut de cupru mult sub media de 4%, de exemplu, 0,3%. În această

situație pot exista trei zone cu concentrații diferite în cupru, cum se vede în figura 56. O zonă „centru de cristalizare" cu conținut în cupru peste 50%, e urmată de o zonă înconjură-

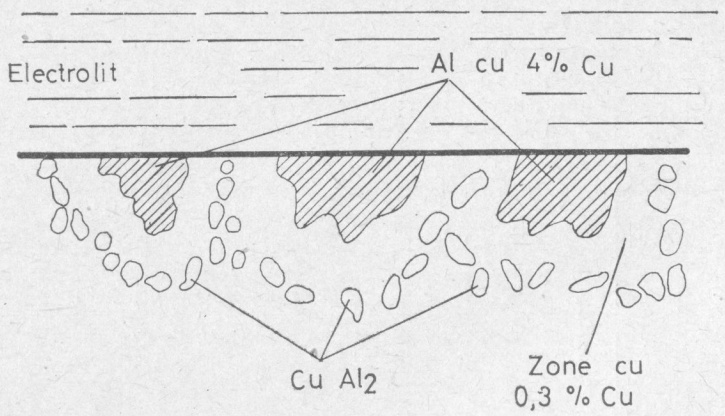

Figura 56

toare din care cuprul a difuzat și care mai are în jur de 0,3% cupru, și în continuare o zonă nemodificată, unde cuprul este în jur de 4%. Sînt create, astfel, condiții pentru o coroziune rapidă, intercristalină. Zonele sărace în cupru, cu potențial mai electronegativ, fiind zone anodice se corodează, astfel încît cristalele își pierd legătura.

Remediul împotriva unui asemenea tip de coroziune este menținerea aliajului timp potrivit la o temperatură suficient de ridicată pentru formarea soluției omogene, iar, apoi, răcirea foarte bruscă. În acest fel, separarea compusului intermetalic $CuAl_2$ va întîrzia mult, aliajul păstrîndu-și calitățile timp îndelungat.

2.2. REDUCEREA INTENSITĂȚII DE DESFĂȘURARE A PROCESELOR ANODICE DE COROZIUNE

Această metodă de a reduce viteza de coroziune este echivalentă cu ceea ce am putea numi mărirea stabilității termodinamice a aliajului respectiv. Or, stabilitatea termodinamică

este cu atît mai mare cu cît potențialul este mai pozitiv*. În această situație principalul mod de acțiune pentru deplasarea spre valori pozitive a potențialului unui aliaj este introducerea în aliaj a unui component potrivit. Două tipuri de metale sînt adecvate în acest scop:

— metale cu potențial pozitiv, adică mai nobile decît metalul de bază al aliajului;

— metale cu tendință mare spre pasivare, în orice caz mai mare decît a metalului de bază al aliajului.

Din prima serie de metale de adaos se citează frecvent cazul aurului, ca metal de adaos în cupru pentru a-i mări stabilitatea. Aurul formează cu cuprul o serie continuă de soluții solide, dar variația potențialului aliajului, ca și comportarea la coroziune nu se face continuu. Spre exemplu, în HNO_3, d=1,3, la temperatura de 90°C, cuprul se dizolvă complet iar aurul este complet stabil. Dacă se adaugă cuprului aur, viteza de coroziune rămîne neschimbată, așa cum se vede în figura 57, pînă la un conținut de 50% atomice aur. Începînd cu conținutul de 50% atomice aur și la conținut mai mare, aliajul se comportă la coroziune în acid azotic ca și aurul pur. Comportări asemănătoare, în ceea ce privește îmbunătățirea în salturi a rezistenței la coroziune a aliajelor s-a constatat și în alte cazuri, fie că este vorba de metale nobile adăugate, fie că este vorba de metale cu tendință spre pasivare. Proporția de metal

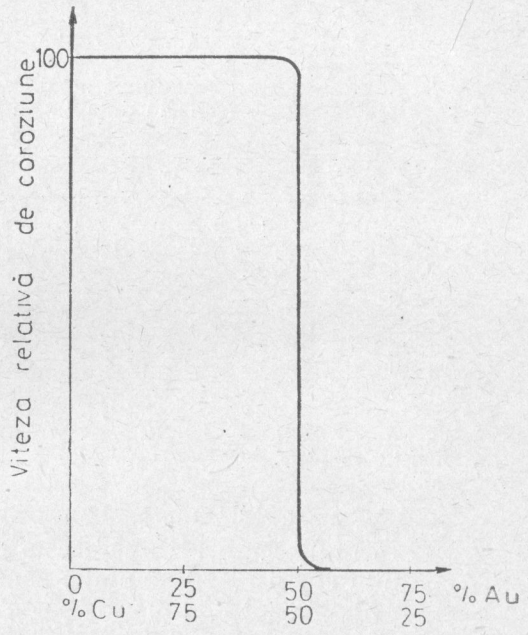

Figura 57

* Aici, ca și în general în lucrare se scrie prescurtat „potențialul metalului" sau „potențialul aliajului", în loc de „potențialul metalului în mediul dat", respectiv „potențialul aliajului în mediul dat".

necesară a se adăuga pentru a obține o îmbunătățire a calităților aliajului în diverse cazuri poate fi diferită, dar după o regulă stabilită de G. Tammann în 1923 și reluată în 1928, proporția de metal nobil sau cu tendință de pasivare este întotdeauna o fracțiune atomică $n/8$, unde n este un număr întreg 1, 2, 3, 4 sau 6. În cazul aliajului cupru-aur prezentat mai sus, $n=4$. Această regulă a lui Tammann, sau regula $n/8$, cum mai este cunoscută, rămîne în multe cazuri valabilă, dar are și limitări, așa cum se va vedea și din cele ce urmează.

Cîteva cazuri, în care stabilitatea aliajului se îmbunătățește la atingerea unei fracțiuni $n/8$ % metal stabil, sînt prezentate în tabelul 16 (medii diverse).

Tabelul 16

Aliajul	Fracțiunea atomică a componentului stabil (scris la dreapta), n/8, la care aliajul devine relativ mai stabil				
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$
Cu-Au	1/8	2/8	—	4/8	—
Ag-Au	—	2/8	—	4/8	—
Zn-Au	—	—	—	4/8	—
Pb-Au	—	—	—	4/8	—
Mn-Au	—	—	—	—	6/8
Zn-Ag	—	2/8	—	—	—
Ag-Pb	—	—	—	4/8	—
Cu-Pb	—	—	—	4/8	—
Ni-Pb	—	2/8	—	—	—
Mg-Cd	—	2/8	—	—	—
Cu-Ni	—	2/8	—	—	—
Fe-Si	—	2/8	—	4/8	—
Fe-Cr	1/8	2/8	3/8	—	—

În multe cazuri, în care este probabilă difuziunea componentului stabil înspre anumite zone, este necesar un adaos din acest component mai mare decît o fracțiune $n/8$, pentru a asigura minimul necesar de $n/8$ în toate zonele. Astfel, de multe ori, regula lui Tammann nu mai este aparentă.

De un deosebit interes practic sînt aliajele fier-crom cu sau fără alte adaosuri. Fierul formează cu cromul un șir continuu de soluții solide, în care cromul, metal cu foarte mare tendință spre pasivare, joacă rolul componentului protector. Și în acest caz tendința aliajului spre pasivare apare în salturi (numai cînd cromul atinge valori de 12,5; 25 și 37,5% atomice adică 1/8, 2/8 și 3/8 sau 11,8; 23,7 și respectiv 35,8% greutate). Schimbarea spectaculoasă a potențialului aliajului, spre valori pozitive apare la 12,5% atomice crom, așa cum se vede în figura 58 pentru cazul aliajului, în soluție de 4% NaCl [4].

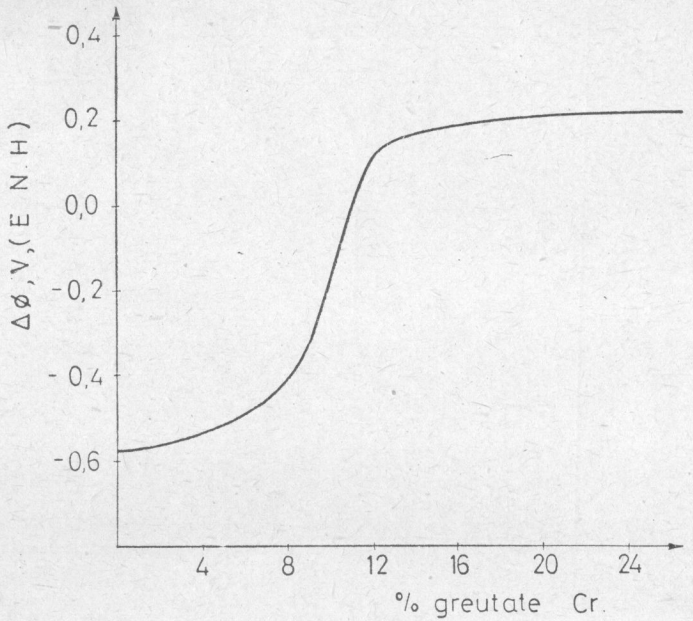

Figura 58

Concomitent se modifică și potențialul la care aliajul devine pasiv; acesta devenind mai negativ, aliajul se pasivează mai repede, iar curentul de pasivare devine mai mic. Potențialul de pasivare în H_2SO_4 0,1 N, după cum se vede în figura 59, devine brusc mai negativ cînd aliajul conține 12—13% crom. El coincide practic cu potențialul de pasivare al cromului pur, în aceleași condiții. Curentul critic de pasivare, i_{cr}, are de asemenea o scădere pronunțată la același conținut de crom, după cum se vede în figura 60, pentru mediul de H_2SO_4, 0,1 N [22].

Un adaos de nichel pe lîngă crom duce de asemenea la scăderea curentului critic de pasivare. Spre exemplu, un aliaj fier-crom cu 22% crom are o densitate de curent critică de pasivare de 10^{-3} A/cm² în 0,1 N, H_2SO_4, iar un aliaj fier-crom-nichel (cu 22% crom și 14% nichel) are 3×10^{-6} A/cm².

Faptul că de multe ori îmbunătățirea sensibilă a unor caracteristici ale aliajului se obține înainte de a atinge un procentaj de $n/8$ din componentul stabil se datorează calităților

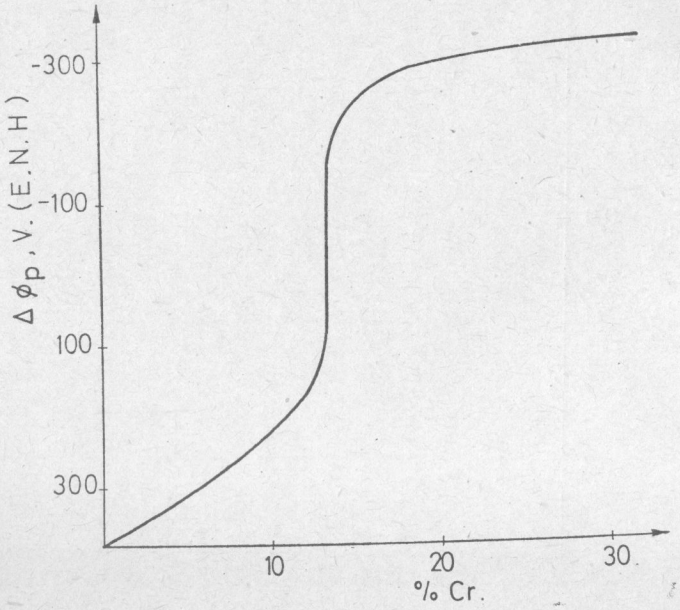

Figura 59

înseși ale metalului de bază și naturii straturilor pasivatoare ce iau naștere. Astfel, viteza de coroziune a aliajului fier-crom, la expunere intermitentă, prin pulverizare de soluție, scade simțitor încă de la 8—9% greutate crom. Atingerea vitezei minime de coroziune se obține însă numai la aproximativ 12% greutate crom, adică aproximativ 12,5% atomice, după cum se vede în figura 61 [4].

Asemenea considerații, ca și altele, care vor fi prezentate în continuare, stau la baza elaborării a ceea ce numim curent oțeluri inoxidabile.

Date referitoare despre comportarea la coroziune a unor aliaje fier-crom au fost publicate, în Anglia, încă în 1820, de către J. Stodard și M. Faraday, dar se refereau la conținuturi de crom sub cele necesare obținerii pasivării. La numai un an mai tîrziu, Berthier, în Franța, obține aliaje fier-crom, prin

reducerea directă a unui amestec de oxizi, cu 40—60% crom, aliaje pe care astăzi le numim fero-crom. Deși aveau o comportare la coroziune mai bună decît cea descrisă de Stodart și Faraday, aceste aliaje nu puteau fi folosite în practică din cauza marii lor fragilități, mai ales că aveau și mult carbon. Abia în 1904, în Franța, se obține oțel cu conținut scăzut de carbon, necesar elaborării unor aliaje cu crom cu bune proprietăți mecanice. După 1910—1913 asemenea aliaje, cu 12—13% crom, capătă o largă utilizare. În prezent, se produc foarte mari cantități de aliaje ce au la bază fier-crom, cu multe alte adaosuri (în special nichel, titan, tantal), care se cunosc în practică sub denumirea generală de oțeluri inoxidabile.

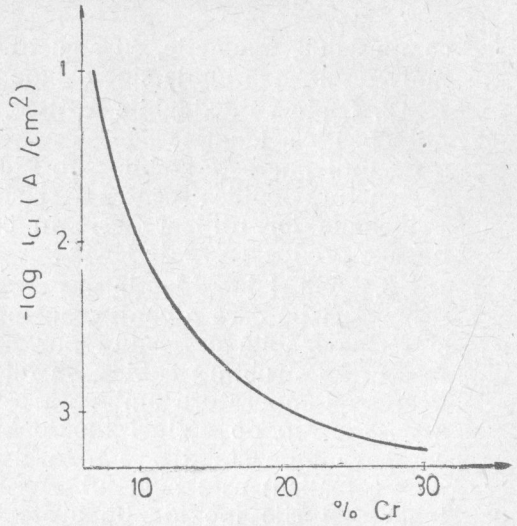

Figura 60

După structura metalurgică, în prezent, în practică, se utilizează trei tipuri de oțeluri inoxidabile:

1. Oțeluri inoxidabile martensitice, numite așa după faza principală pe care o conțin, martensita (întîlnită și în oțelurile carbon), un

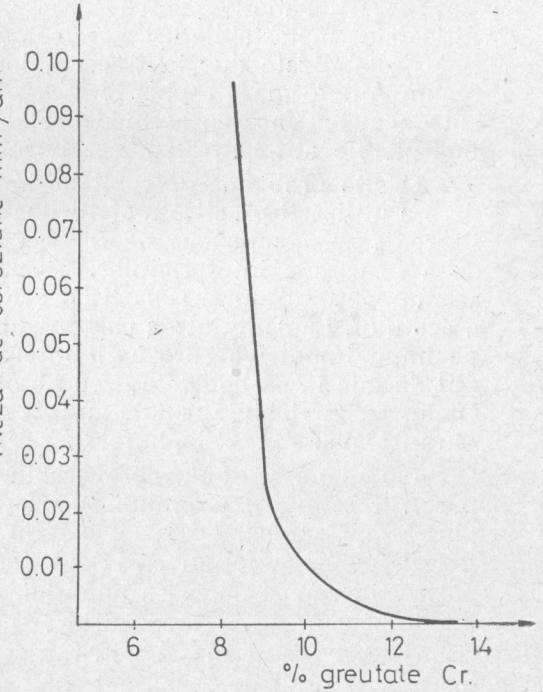

Figura 61

compus dur, magnetic, cu structură cubică centrată. Din acest motiv asemenea aliaje sînt magnetice.

2. **Oțeluri inoxidabile feritice**, care au o structură așa-numită feritică, identică cu cea a fierului pur. Ferita sau faza α a fierului pur este stabilă sub 910°C. Asemenea oțeluri au tot o structură cubică centrată și sînt de asemenea magnetice. Principala lor utilizare este în construcția aparaturii pentru uzinele producătoare de HNO_3.

3. **Oțeluri inoxidabile austenitice**, numite astfel după faza principală pe care o conțin, austenita, sau faza γ, fază ce este și forma stabilă a fierului pur între 910°C—1 400°C. Această fază are o structură cubică, cu fața centrată și nu este magnetică. La temperatura ambiantă este faza principală sau unică a acestui tip de oțeluri inoxidabile nemagnetice. Principalul component de stabilizare a fazei austenitice în timpul răcirii bruște (călirii) este nichelul. Acesta este motivul pentru care toate oțelurile inoxidabile austenitice conțin nichel. În lipsa nichelului, prin tratament termic, faza austentitică trece parțial în ferită, motiv pentru care se afirmă că oțelurile austenitice sînt metastabile. Și alte tratamente a oțelurilor austenitice nestabilizate duc la trecerea lor în feritice (de exemplu, o simplă deformare rapidă le face să devină magnetice). Adaosul de nichel face ca asemenea oțeluri austenitice să fie mult mai stabile atît la tratamente termice, cît și mecanice.

O altă problemă deosebit de importantă din punct de vedere a utilizării practice a oțelurilor inoxidabile, pe lîngă stabilizarea fazei componente, se referă la pronunțata lor tendință de a se coroda intergranular. Această tendință este pusă pe seama conținutului și repartiției carbonului din aliaj și parțial a azotului. La conținut de carbon sub 0,02%, oțelul este aproape imun împotriva coroziunii intercristaline, dar un conținut atît de mic în carbon este greu de obținut la scară industrială. Oțelurile inoxidabile uzuale au 0,1% C sau 0,15 și rareori 0,08, sau în cealaltă extremă, la fel de rar 0,2% C.

Modul de acțiune nefavorabilă a carbonului constă, se pare, în reținerea cromului sub formă de carbură, de exemplu, $M_{23}C_6$, unde M este în general crom și foarte puțin fier. Astfel, pe lîngă faptul că rezultă aceste carburi, cu potențial pozitiv în raport cu masa aliajului, zonele învecinate cristalului de carbură, din care a difuzat cromul, sînt mai sărace în crom decît restul masei nederanjate. Aceste zone înconjurătoare cristalului de carbură, zone sărace în crom, cu potențial

negativ atît față de carbură, cît și față de restul aliajului devin zone anodice și se corodează rapid.

Pericolul apariției unor asemenea zone cu conținut diferit în crom este mare, mai ales în cazul unor tratamente aplicate oțelurilor sau pieselor confecționate, în cursul cărora sînt încălzite. Temperatura la care este încălzit oțelul, timpul de menținere și timpul de răcire sînt, alături de compoziție, principalii factori ai sensibilizării oțelului la coroziune intercristalină.

Pentru oțelurile austenitice, domeniul de temperatură de sensibilizare este 400—900°C, cu un maxim al periculozității temperaturii în jur de 750°C. Menținerea timp de cîteva minute la această temperatură echivalează, din punct de vedere al probabilității de a se coroda intercristalin, cu o menținere de cîteva ore la o temperatură mai scăzută sau mai ridicată. În figura 62 este prezentat pentru un oțel austenitic (18,2% Cr, 11% Ni, 0,05% C și 0,05% N) domeniul în care este pericol să apară coroziunea intercristalină a oțelului, la fierbere în soluție de sulfat de cupru după tratament. Astfel, se vede că, după o menținere de 2 minute la 750°C, oțelul se corodează

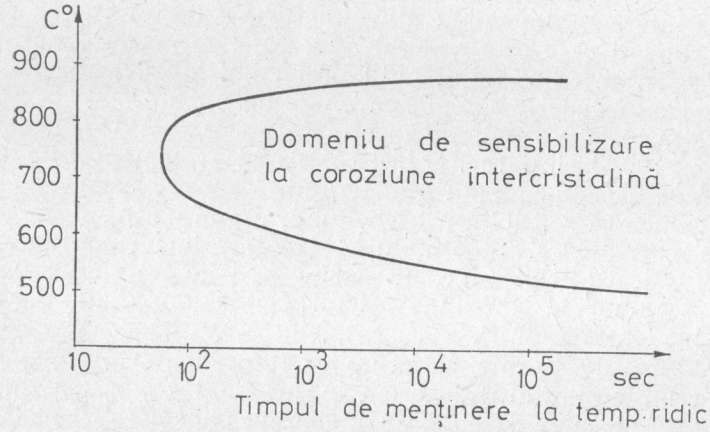

Figura 62

intercristalin, dar după o menținere de 8 ore la 900°C, nu se corodează intercristalin. Gradul de periculozitate a unui tratament termic la temperaturi nu prea ridicate, care nu dau timp suficient unei omogenizări a soluției solide, dar pot fi cauza apariției unor zone sărace în component cu tendință spre

pasivare, a mai fost subliniat în literatura de specialitate [39]. Acesta este motivul pentru care oțelurile austenitice trebuie călite pornind de la temperaturi ridicate. Sudura în puncte, caz în care metalul este răcit brusc, nu cauzează neajunsuri din acest punct de vedere, pe cînd sudura cu arc electric sau cu flacără, cînd încălzirea este prelungită iar răcirea se face în timp mai lung, creează neajunsuri importante, ducînd la posibilitatea apariției coroziunii intercristaline.

Din acest punct de vedere, adaosul de nichel necesar stabilizării fazei austenitice nu este avantajos. Cu cît conținutul de nichel este mai mare se obține o mai bună stabilizare a fazei austenitice, cu atît este mai scurt și timpul de menținere la o anumită temperatură, după care apare tendința la coroziune intercristalină. Din acest motiv, este util un adaos de molibden oțelurilor inoxidabile. Adaosul de molibden uzual, care duce la lungirea timpului ce poate fi menținut oțelul la o temperatură ridicată fără pericolul de a căpăta tendință de coroziune intercristalină, este de 0,60÷0,75% iar, uneori, 2—3%. În special sînt necesare asemenea adaosuri la oțelurile ce urmează a fi prelucrate prin sudură.

Pentru evitarea tendinței oțelurilor inoxidabile de a se coroda intercristalin se iau cîteva măsuri.

Prima și care este general aplicată, este mărirea conținutului de crom al aliajului mult peste limita prevăzută de regula $n/8$. În general, asemenea aliaje au 18% crom.

Dacă este posibil, se face apoi un tratament termic la 1 050—1 100°C și o răcire bruscă. Acest tratament este util, dar în cazul sudurilor nu este posibilă răcirea bruscă.

Reducerea sensibilă a carbonului, măsură utilă și ea, este foarte costisitoare. Sînt oțeluri elaborate la un conținut de 0,03% C (care în standardele străine sînt notate cu L), foarte puțin sensibile la coroziune intercristalină după sudură, dar care sînt foarte scumpe.

Măsura de cea mai largă aplicabilitate care, împreună cu ridicarea conținutului de crom în jur de 18%, dă rezultate bune este blocarea carbonului sub forma unor carburi mai stabile decît cele de crom. În acest scop, se adaogă titan în jur de 5 ori conținutul în carbon sau niobiu (culombiu). Acesta se adaugă singur sau împreună cu tantal (în jur de 10 ori conținutul în carbon). Pe lîngă faptul că sînt mult mai stabile decît cele de crom, carburile acestor metale au și caracteristica de a precipita în cristale foarte fine, uniform dispersate și nu au tendința să difuzeze pentru a crește în cristale mari nici la

temperaturi ridicate realizate în arc la sudură. Astfel, pe lîngă faptul că se evită formarea unor zone anodice, sărace în crom (prin împiedicarea difuziunii acestuia și incluziunile catodice rezultate), carburile de niobiu sau tantal sînt în cristale mici și uniform dispersate. Acest mod de acțiune pentru mărirea rezistenței la coroziune poate fi foarte bine încadrat și în ceea ce am numit mai înainte micșorarea intensității de desfășurare a proceselor catodice. Într-adevăr, suprafața incluziunilor catodice, carburile de niobiu sau/și tantal, fiind mai mică decît în cazul carburilor de crom, densitatea de curent va fi mai mare și ca urmare și suprapotențialul la desfășurarea procesului catodic mai mare.

Sudura unor asemenea oțeluri se realizează cu electrozi care conțin mai ales niobiu. Titanul are neajunsul că, la temperatura arcului, în timpul sudurii, se poate oxida și astfel conținutul în titan în materialul cusăturii să rămînă sub cel necesar.

În cazul oțelurilor inoxidabile feritice, lucrurile sînt mai puțin clare. În primul rînd e neclar faptul că și la un conținut de carbon de numai 0,009% aceste oțeluri sînt susceptibile la coroziune intercristalină. Neclar este și faptul că (spre deosebire de cele austenitice) domeniul temperaturii de sensibilizare pentru acest tip de oțeluri este peste 925°C, iar relativa imunitate se recîștigă printr-un scurt tratament (10÷60 minute) la 650—815°C. Acest mod de comportare, în privința temperaturilor de sensibilizare și stabilizare este invers decît în cazul oțelurilor austenitice.

Asemenea efecte, de mărire a rezistenței la coroziune prin aliere cu un metal mai nobil sau cu tendință pronunțată spre pasivare sînt cunoscute și exploatate la scară industrială și pentru alte cazuri.De exemplu, în cazul aliajului fier-siliciu (siliciul fiind componentul cu tendință spre pasivare), scăderea vitezei de coroziune a aliajului este foarte pronunțată, între 13,8÷14,4% siliciu. În figura 63 este prezentată comportarea acestui aliaj în H_2SO_4 10% la temperatura de 80°C [4].

Aceste aliaje au o largă întrebuințare ca anozi la extragerea cuprului pe cale electrolitică, la protecția catodică împotriva coroziunii etc.

Cu largă aplicabilitate, în special, în industria chimică sînt și aliajele cupru-nichel. Cele care conțin între 40—60% nichel se utilizează sub denumirea de monel.

Scăderea vitezei de coroziune a aliajului în soluție de 3% NaCl aerată la 80°C și scăderea densității de curent critice în

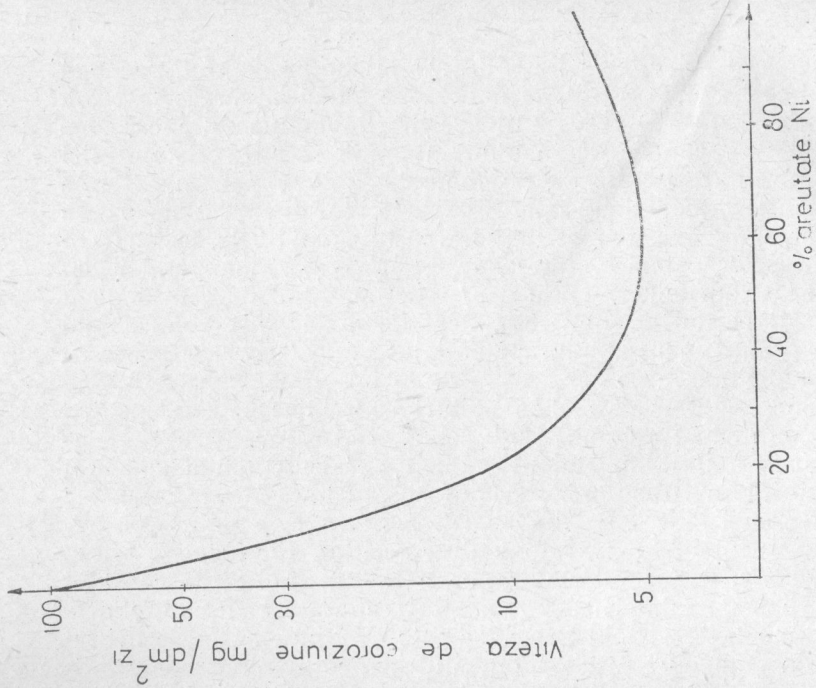

Figura 64

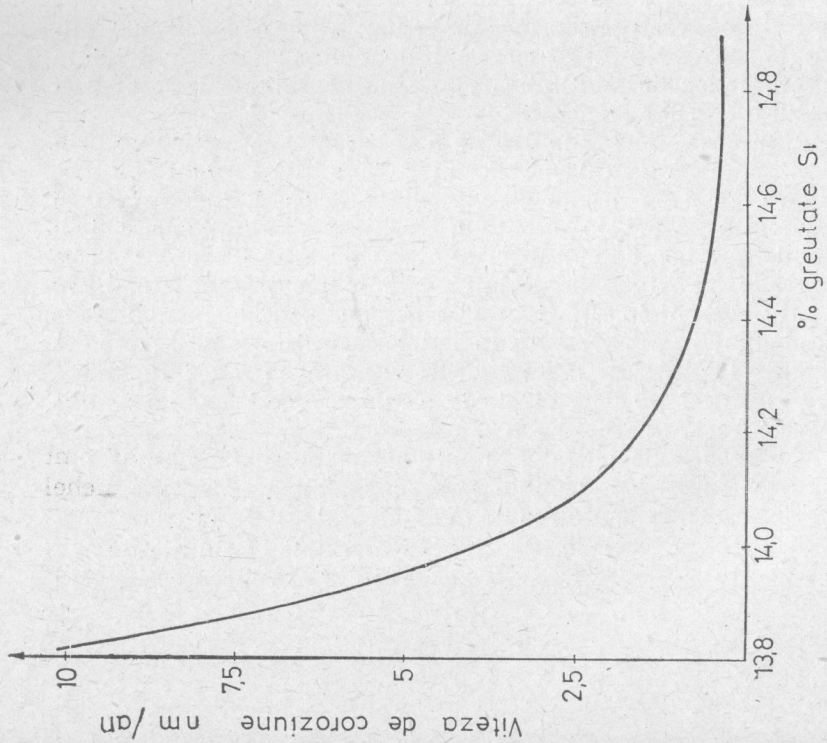

Figura 63

Na_2SO_4 3% la temperatura ambiantă, în funcție de conținutul în nichel, sînt prezentate în figurile 64 și 65 [4].

Regula $n/8$ trebuie socotită generală, deci aplicabilă ca atare. De multe ori însă, cantitatea de metal de aliere ce tre-

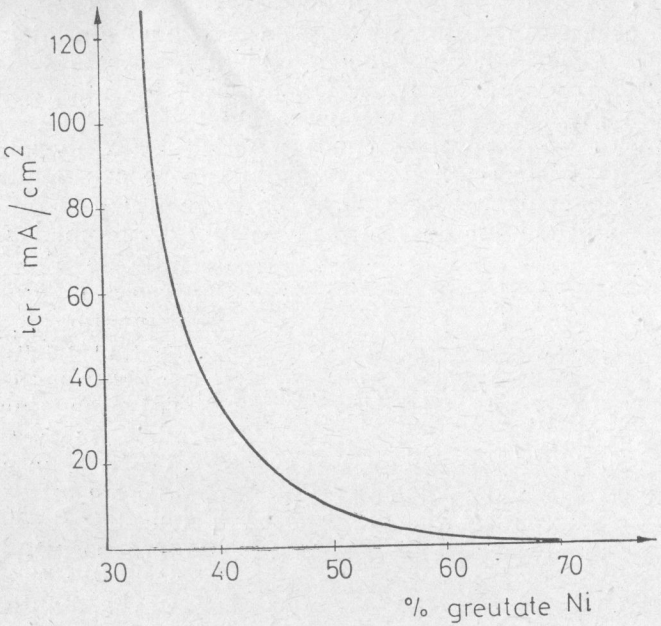

Figura 65

buie adăugată pentru obținerea îmbunătățirii calităților metalului de bază nu este riguros un multiplu de 1/8. Sînt citate multe asemenea abateri. De interes deosebit, datorită largului domeniu de utilizare, se bucură aliajele fier-crom. Referitor la aceste aliaje se subliniază, în primul rînd, că procentul de crom este dependent de conținutul în carbon. Așa cum s-a arătat, dacă este mare conținutul în carbon, o parte importantă din crom este blocată sub formă de carbură de crom, astfel încît soluția solidă fier-crom nu mai conține în medie cantitatea de crom necesară pentru îmbunătățirea calității aliajului. Mai importantă este stabilitatea fazei γ (austenită), al cărei domeniu de stabilitate este în funcție de conținutul în carbon și crom al aliajului. În diagrama fier-carbon, soluția solidă (faza γ) are un domeniu de temperatură de stabilitate relativ restrîns —

între 910°C—1 400°C. Dacă în absența carbonului sînt suficiente aproximativ 11,5% greutate crom pentru stabilizarea fazei γ, la numai 0,1% carbon sînt necesare 13—14% crom pentru a obține același efect; la 0,25% carbon — în jur de 23% crom, iar la 0,40% carbon sînt necesare 29% crom [2, pag. 538].

În ceea ce privește rezistența la coroziune a aliajelor fier-crom, în general a oțelurilor inoxidabile, aceasta se bazează pe tendința lor spre pasivare. Or, în această situație procentul de crom necesar pentru atingerea stabilității este în funcție nemijlocită de mediul de lucru. Astfel, dacă în soluție de 33% HNO_3 e necesară doar 7% greutate crom, în aliajul cu fierul — pentru ca acesta să se pasiveze ușor — în soluții apoase cu *p*H în jur de 7 sînt necesare 12% crom, iar în soluție de $FeSO_4$ sînt necesare 20% crom. Prezența oricărei substanțe sau ion care deranjează stratul pasivator duce, implicit, la necesitatea măririi conținutului de crom pentru a putea trece aliajul în stare pasivă. În acid clorhidric, ca dealtfel și în acid sulfuric, aliajul nu devine pasiv.

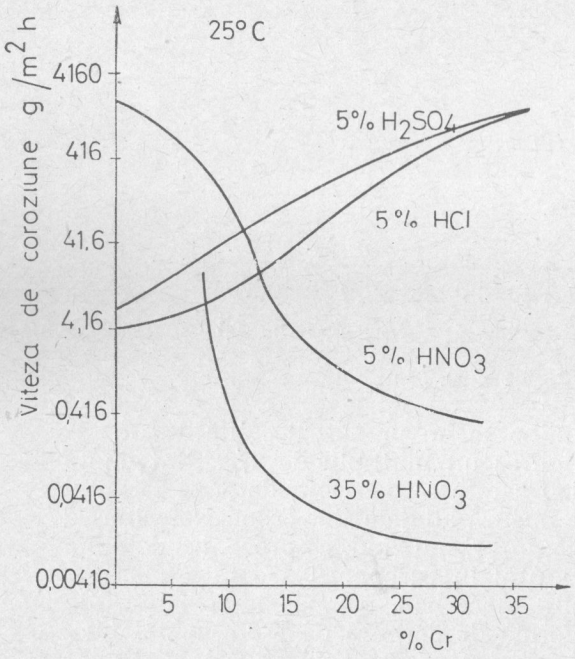

Figura 66

După cum se vede din figura 66, viteza de coroziune a aliajului fier-crom crește în HCl și H_2SO_4 cu creșterea conținutului în crom, spre deosebire de cazul HNO_3. În alte cazuri însă, regula $n/8$ este foarte conturată. Astfel, îmbunătățirea rezistenței la coroziune a aliajului fier-crom, în acid fosforic, pe măsura adaosului de crom, se face clar în trepte, conform regulii $n/8$. În figura 67 este pre-

Tabelul 17

Metoda de micșorare a vitezei de coroziune	Procedeul	Exemple
Reducerea intensității de desfășurare a proceselor catodice	Reducerea suprafeței incluziunilor catodice	— Mărirea purității, zincului, magneziului, aluminiului etc. — Trecerea impurităților catodice în soluții solide prin încălzirea duraluminiului, a oțelurilor carbon etc. (urmat de răcire bruscă)
	Mărirea supratensiunii de degajare a hidrogenului pe incluziunile catodice	— Alierea impurităților din zinc cu cadmiu — Adaos de As, Sb sau Bi în oțel pentru a-i crește rezistența la acizi: — Amalgamarea zincului tehnic — Formarea carburilor fin disperse de niobiu și tantal în oțelurile inoxidabile
Reducerea intensității de desfășurare a proceselor anodice	Alierea cu un metal mai nobil	— Alierea cuprului cu aurul — Alierea nichelului cu cuprul
	Alierea cu un element cu tendință mare spre pasivare	— Alierea fierului cu crom sau siliciu — Alierea nichelului cu crom — Adaos de metale care reține carbonul în oțelurile cu adaos de crom și evită precipitarea carburii de crom (Ti, Ta, Nb), astfel încît cromul poate acționa ca mai sus
Reducerea concomitentă a intensității de desfășurare a proceselor catodice și anodice	Tratament termic și/sau adaosuri potrivite de metale de aliere	— Tratament termic al duraluminiului și călire; se evită formarea cristalelor mari de $CuAl_2$ (catodic) și concomitent a zonelor anodice sărace în cupru — Adaos de Ti, Ta, Nb la oțeluri inoxidabile; se evită formarea de zone sărace în crom prin precipitarea carburilor de crom. Concomitent se mărește supratensiunea hidrogenului prin formarea carburilor fin disperse de Ti, Nb, Ta

zentată comportarea acestui aliaj în H_3PO_4 85%, la temperatura de 90°C, în încercări cu durata de 120 ore.

Cîteva situații și moduri de acțiune pentru scăderea vitezei de coroziune a aliajelor prin micșorarea intensității de desfășurare a proceselor catodice și/sau a proceselor anodice de coroziune, sînt rezumate în tabelul 17.

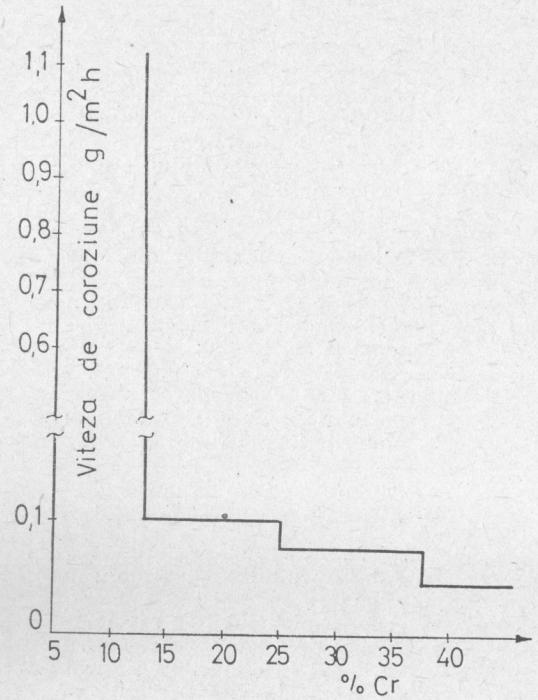

Figura 67

3. PROTECȚIA ÎMPOTRIVA COROZIUNII PRIN METODE ELECTROCHIMICE

Metodele electrochimice de protecție împotriva coroziunii se bazează pe schimbarea potențialului metalului (instalației) de protejat în mediul dat, prin polarizare. Polarizarea poate fi atît catodică cît și anodică, adică potențialul instalației de protejat poate fi deplasat fie spre valori negative față de potențialul pe care-l avea cînd se coroda, fie spre valori pozitive.

Să luăm, de exemplu, o curbă de polarizare, ramura anodică, pentru un metal notat în figura 68 cu M. Dacă acest metal se corodează în condițiile date cu viteza ${}_1i_+$, înseamnă că în mediul respectiv și în condițiile date există o substanță care se poate reduce la potențialul de coroziune $\Delta\Phi_c$, cu viteza ${}_1i_-$. Conform celor arătate în capitolul întîi, cei doi curenți — anodic ${}_1i_+$, de ionizare a metalului și catodic ${}_1i_-$, de reducere a substanței depolarizate (H^+, O_2 sau o substanță oxidantă) —

sînt egali. Deplasînd potențialul metalului spre valori negative, polarizîndu-l catodic, printr-un procedeu oarecare, așa cum va fi vorba în continuare, viteza de coroziune va scădea. Dacă

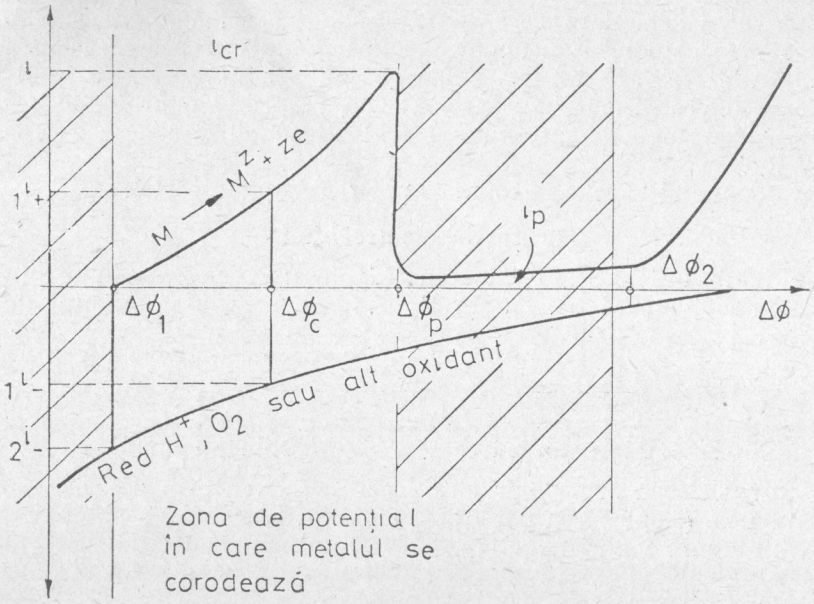

Figura 68

facem ca metalul respectiv să fie menținut la un potențial egal cu $\Delta\Phi_1$, potențialul de echilibru în condițiile date sau mai negativ, viteza de coroziune a metalului respectiv va fi zero. Din figură se vede că pentru menținerea metalului la potențialul $\Delta\Phi_1$ este necesar un curent cu o valoare ${}_2i_-$.

Deplasînd potențialul spre valori pozitive, adică polarizînd metalul respectiv anodic, cînd potențialul lui ajunge la valori mai pozitive decît potențialul de pasivare $\Delta\Phi_p$, viteza de coroziune devine și ea practic, egală cu zero. Curentul de pasivare, i_p, avînd valori cu cîteva ordine de mărime mai mici decît curentul critic, nu contează prea mult din punct de vedere al coroziunii. Pentru atingerea potențialului de pasivare și depășirea lui spre valori pozitive este necesar, după cum am mai arătat, ca prin metalul respectiv să treacă un curent cel puțin egal cu curentul (densitatea de curent) critic, notat cu i_{cr}. Trecerea acestui curent critic, necesar aducerii metalului în stare

pasivă, se poate asigura prin reducerea unei substanțe potrivite în condițiile date, cum s-a arătat în cazul folosirii inhibitorilor de protecție, sau cu ajutorul unei surse exterioare de curent.

După sensul în care se face polarizarea, se realizează o protecție catodică sau anodică. După modul în care se asigură curentul necesar pentru a atinge potențialul dorit, se realizează o protecție cu curent exterior, respectiv o protecție catodică cu anod de sacrificiu și protecție anodică cu catod protector.

Schematic, cele de mai sus pot fi rezumate astfel:

Protecția electrochimică

Se realizează prin polarizarea (deplasarea potențialului din valoarea pe care o avea în timp ce se coroda) metalului de protejat

Protecția catodică	**Protecția anodică**
Se realizează prin polarizare catodică. (Deplasarea potențialului spre valori negative.)	Se realizează prin polarizare anodică. (Deplasarea potențialului spre valori pozitive.)
Protecția catodică cu curent exterior	**Protecția catodică cu anod suplimentar (de sacrificiu)**
Protecția anodică cu curent exterior	**Protecția anodică cu catod protector**

3.1. PROTECȚIA CATODICĂ CU CURENT EXTERIOR

Metoda de protecție constă în legarea instalației de protejat la polul negativ al unei surse exterioare de curent, concomitent cu introducerea în același mediu a unui alt electrod legat la polul pozitiv al sursei exterioare (anod). Această metodă de protecție, aplicată prin 1910—1912, este atît de răspîndită încît, practic, nu există conducte magistrale îngropate, pentru

transportul produselor petroliere, al gazelor naturale etc., sau instalații importante ce vin în contact cu apa mării, nave, platforme de foraj etc. să nu beneficieze de ea. Protecția catodică cu curent exterior este larg răspîndită atît pentru faptul că poate fi aplicată în orice mediu și pentru protecția oricărui metal sau aliaj, cît și pentru faptul că viteza de coroziune se poate reduce la zero. Poate singurele locuri unde nu este eficace acest mod de protecție sînt zonele de la contactul apă de mare — aer, zone scăldate continuu de valuri, mereu umezite cu un strat de apă sărată și bogate în oxigen.

După cum se deduce ușor din circumscrierea sumară a procedeului, problemele care se pun în realizarea protecției catodice cu curent exterior se referă la:

a) potențialul pînă la care trebuie polarizat metalul ce urmează a fi protejat;

b) densitatea de curent necesară pentru atingerea acestui potențial;

c) anodul necesar a fi introdus în mediul respectiv și legat la polul pozitiv al sursei exterioare de curent.

a) Criteriul de protecție prin această metodă este, după cum se deduce din curba din figura 68, potențialul metalului (instalației) de protejat față de mediul respectiv raportat la „potențialul de echilibru". Desigur că, în general, de exemplu, în cazul unei conducte de oțel îngropată în sol vorbim de „potențial de echilibru" într-un sens puțin mai larg decît înțelesul strict ce se dă noțiunii în electrochimie. În acest caz, calculul potențialului metalului de protejat în mediul dat, atît cel de coroziune, din care trebuie să deplasăm potențialul, cît și cel de echilibru, pînă la care trebuie să polarizăm metalul de protejat, este practic imposibil. Presupunînd a fi prezenți anumiți ioni în solul în care o conductă este îngropată, faptul că, uneori, se obțin valori ale potențialelor calculate apropiate de cele reale nu mărește cu nimic valoarea calculului. Folosirea unei relații Nernst pentru calculul potențialului este cel puțin contraindicată, dacă nu eronată, deoarece chiar dacă s-ar cunoaște cît de cît compoziția mediului adiacent metalului, distorsionarea potențialului nu poate fi calculată datorită prezenței tuturor ionilor și substanțelor din sol. Mai mult, natura solului și compoziția lui se schimbă pe distanțe scurte de multe ori, nemaivorbind de faptul că distanțele în cazul unor conducte pentru transportul produselor petroliere, de exemplu, sînt, frecvent, de ordinul sutelor de Km și nu rareori de ordinul miilor de Km.

În această situație, criteriul de protecție, potențialul minim pînă la care trebuie polarizată instalația pentru a fi protejată, rămîne o mărime stabilită experimental. Această valoare minimă a potențialului de protecție, pentru construcții din oțel îngropate, unanim acceptată în prezent și cu care se lucrează practic este de —0,85 V față de electrodul $Cu/CuSO_4$ sat. [4, 21, 40, 41]. Cum electrodul $Cu/CuSO_4$ sat. are un potențial în jur de 0,316 V (E.N.H.) la temperatura ambiantă (coef. de temperatură —0,7 mV/°C), înseamnă că potențialul minim de protecție a oțelului în sol este de —0,534 V față de electrodul normal de hidrogen (E.N.H.). Și alte valori, date în raport cu electrodul Ag/AgCl, Cl^- de —0,75 V [42], adică —0,5276 V, E.N.H. indică practic același potențial de protecție.

Electrodul $Cu/CuSO_4$ sat. este recomandat și utilizat din cauza simplității și ușurinței realizării lui chiar și în condiții de șantier. Este suficient, de exemplu, să fie pusă o sîrmă din cupru în contact cu o soluție saturată de sulful de cupru, contactul cu solul putîndu-se face printr-un dop din material relativ poros, — de exemplu chiar lemn. Reproductibilitatea potențialului, chiar cu cîteva zeci de milivolți este suficientă pentru practică, dar de obicei nu se depășesc diferențe de ± 10 mV.

Lucrări experimentale arată că pentru protecția oțelului în prezența bacteriilor sulfato-reducătoare, potențialul de protecție este preferabil să fie mai negativ decît —0,85 V, $Cu/CuSO_4$ sat., de exemplu, în jur de —0,95 V [21]. Este probabil că la acest potențial, atît de negativ, interfața oțel-sol devine alcalină în timp, prin degajarea catodică a mici cantități de hidrogen, iar bacteriile devin inactive în acest mediu.

Pentru alte metale sînt uzuale alte valori pentru potențialul de protecție, valori ce sînt în funcție și de *p*H. Pentru plumb, de exemplu, potențialul de protecție este —0,55 V, pentru zinc în jur de —1,2 V, pentru cupru în jur de —0,16 V iar pentru aluminiu și oțel în jur de —0,85 V. (Valori față de $Cu/CuSO_4$ sat.)

b) Densitatea de curent necesară pentru atingerea acestui potențial minim de protecție este în funcție, desigur, de mediul în care se găsește metalul. Asemenea valori nu se pot calcula și se stabilesc numai experimental, folosind o asemenea densitate de curent încît să se ajungă la valoarea potențialului dorit. Cîteva valori pentru densitatea minimă de protecție, pentru oțel, în funcție de mediu se văd în tabelul 18 [21].

În principiu, realizarea practică a acestui tip de protecție pare simplă. Conducta de protejat, de exemplu, o conductă îngropată în sol se leagă la polul negativ a unei surse exte-

Tabelul 18

Nr.	Mediul	Densitatea de curent minimă de protecție mA/m^2
1.	Pămînt steril, neutru	4,3—16,1
2.	Pămînt neutru foarte aerat	21,5—32,2
3.	Pămînt uscat și foarte aerat	5,4—16,1
4.	Pămînt umed, condiții moderate	27—64,4
5.	Pămînt foarte acid	54—161
6.	Pămînt suport activ pentru bacterii sulfatoreducătoare	peste 400
7.	Pămînt uscat și dens	5,4—16,1
8.	Pămînt umed și dens	54—270
9.	Apă proaspătă staționară	54—64,4
10.	Apă proaspătă în mișcare	54
11.	Apă în mișcare turbulentă (acces O_2)	54—161
12.	Apă de mare	54—270
13.	Chimicale, soluții acide, alcaline în rezervoare	54—270
14.	Pămînt divers, oțel bine acoperit (bitum, vopsele etc.)	0,1—0,2
15.	HCl, 1N, agitare moderată, barbotare aer	920 000
16.	HCl, 1N, agitare moderată fără barbotare	350 000
17.	NaCl, 5N, fără agitare	1 000—3 000

rioare de curent, iar alături se îngroapă în sol un material (v. mai departe), ce se leagă la polul pozitiv al aceleiași surse (fig. 69). Măsurînd continuu potențialul conductei față de un electrod $Cu/CuSO_4$ sat., adus în contact cu solul, se aplică tensiuni din ce în ce mai mari, pînă se ajunge la potențialul dorit. Pentru oțel, de exemplu, în sol, la potențialul de protecție necesar — în funcție de rezistența electrică a solului și a straturilor ce acoperă conducta, bitum, vopsele etc. —, va trebui folosită o tensiune potrivită, la care densitatea de curent este de ordinul celor prezentate în tabelul 18. Dacă însă vom măsura potențialul conductei la o distanță oarecare de locul unde s-a făcut contactul cu sursa exterioară, vom constata că acesta devine tot mai puțin negativ, pe măsura îndepărtării de acest loc. Ca urmare, conducta nu ar fi protejată decît pe o mică porțiune în jurul punctului de contact (fig. 69). Modul cum variază potențialul de-a lungul conduc-

tei se poate calcula în funcție de parametri, ca rezistivitatea solului, rezistivitatea straturilor acoperitoare ale conductei, distanța anod-conductă etc. [4, 21, 43]. Este evident că pe mă-

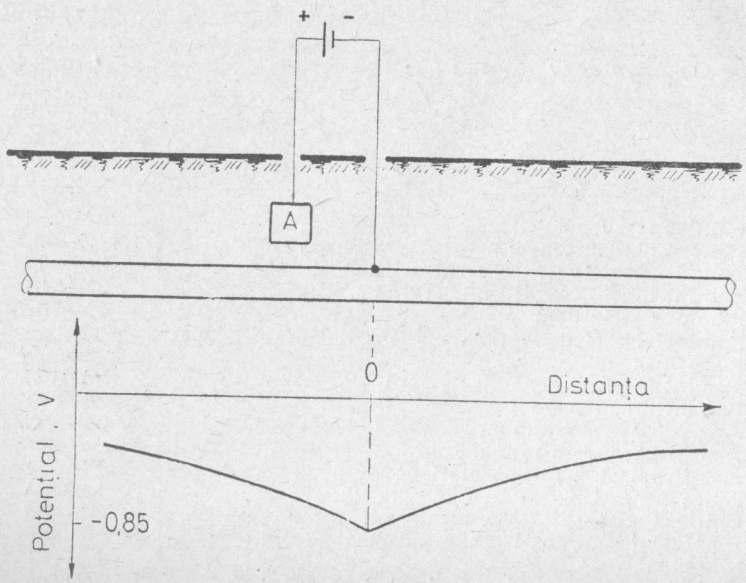

Figura 69

sură ce potențialul în punctul de contact va fi mai negativ, cu atît distanța necesară între doi anozi va fi mai mare. Economic ar fi ca distanța între doi anozi și, respectiv două puncte de legătură a conductei la catod, să fie cît mai mare. Pentru aceasta se pune problema potențialului maxim negativ, pînă la care conducta poate fi polarizată, în punctul de legătură, fără a dăuna. Odată cu aducerea zonei de contact a utilajului de protejat (conducta) spre valori negative, se ajunge la potențialul de degajare a hidrogenului, astfel că valoarea maximă negativă, pînă la care poate fi polarizată local instalația de protejat, este limitată. Această limitare se referă cel puțin la două aspecte. În primul rînd, valori negative mari și decurgerea electrolizei înseamnă, consum de energie electrică cu degajare de hidrogen la catod (instalația de protejat) și distrugerea inutilă a anodului. În al doilea rînd, poate și cel mai important, este neajunsul pe care-l poate crea degajarea hidrogenului pe metalul de protejat. Prin degajarea hidrogenu-

lui se distrug straturile acoperitoare ale instalațiilor de protejat, ceea ce duce la necesitatea unei măriri neeconomice a curentului necesar realizării protecției. Astfel, la o conductă îngropată în sol, care este bine vopsită și apoi acoperită cu straturi de hîrtie și bitum, pentru protecție e suficient un curent de 0,1—0,2 mA/m^2, pe cînd la o conductă îngropată, nevopsită, sînt necesari curenți de la cîțiva miliamperi la cîteva sute de miliamperi pentru fiecare metru pătrat. Corpul unei nave bine vopsită e protejat catodic cu curenți de ordinul a 10—30 mA/m^2, pe cînd la o navă nevopsită sînt necesari curenți de ordinul a 100 mA/m^2.

Ținînd cont de acest aspect, al posibilității distrugerii straturilor acoperitoare ale instalațiilor de protejat, potențialul maxim negativ, pînă la care poate fi polarizată instalația este de —1,2 V față de electrodul saturat, Cu/$CuSO_4$.

Variația potențialului de-a lungul unei conducte îngropate, de la punctele de contact (uneori numite puncte de drenaj), este reprezentată în figura 70. Folosirea unui anod continuu, paralel cu conducta, pentru a asigura uniformitatea po-

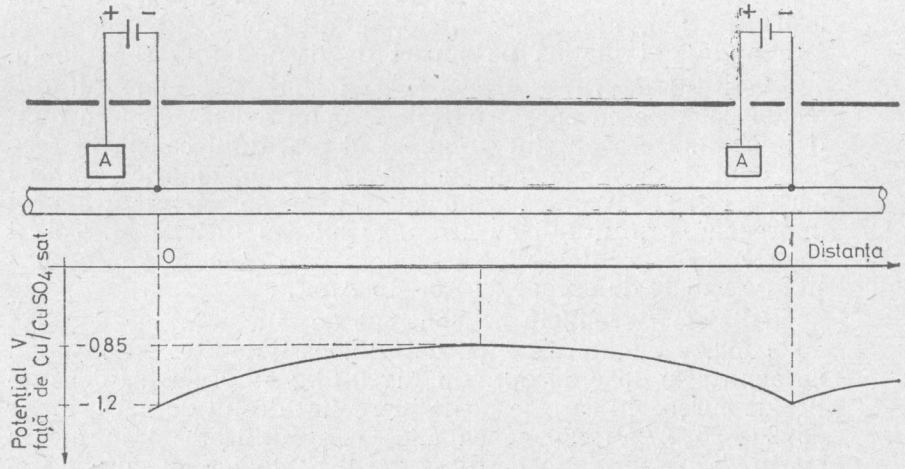

Figura 70

tențialului de-a lungul conductei, nu poate intra în discuție din motive economice.

c) Anodul utilizat în cazul protecției catodice cu curent exterior poate fi construit din materiale solubile sau parțial

solubile în condițiile de utilizare, sau din materiale pasive în condițiile de lucru date.

Utilizate curent ca anozi, materialele solubile sau parțial solubile sînt oțelul și aluminiul.

Oțelul (resturile de oțel, alcătuite din resturile șinelor pentru calea ferată, tuburi etc.) are avantajul unui preț scăzut, viteza de dizolvare nu este prea mare. Este important ca viteza de dizolvare a anodului să nu fie mare, ca să nu fie nevoie de prea dese intervenții pentru înlocuirea anodului. În cazul resturilor de oțel, la densitatea de curent anodică uzuală de 0,5 A/m² viteza de dizolvare a anozilor este de 10 kg/Amp. an, adică o valoare apropiată de cea calculată.

Aluminiul nu revine mai ieftin decît resturile de oțel, deși are un echivalent electrochimic mult mai mic decît a fierului și, ca urmare, se consumă doar 2 kg/Amp. an, la densitățiile anodice de curent uzuale de 4—5 A/m². Aceasta, deoarece rareori se găsesc resturi relativ masive de aluminiu și pentru că ar fi necesară o prelucrare mai atentă a mediului înconjurător anodului.

Dintre materialele pasive, în condiții de utilizare sînt folosite grafitul, aliaje fier-siliciu, aliaje plumb-stibiu (cu sau fără argint) și platină pe suport de titan, tantal sau niobiu.

Grafitul a avut utilizare largă drept anod în cazul protecției catodice cu curent exterior. Acum există tendința de a fi înlocuit. Dezavantajul principal al grafitului constă în tendința lui de a se sfărîma, mai ales în timp, datorită pătrunderii gazelor în pori. Parțial acest fenomen se înlătură prin impregnarea grafitului cu ceară, rășini sau ulei de in. Totuși consumul de grafit rămîne în jur de 0,25 kg/Amp. an, la densitățile uzuale de curent de 2,5—10 A/m².

Aliajele fier-siliciu cu conținut de siliciu în jur de 14% au o foarte bună rezistență, datorită pasivității lor. Consumul de anod este doar de aproximativ 0,1 kg/Amp. an iar densitățile de curent cu care se poate lucra sînt destul de mari, în jur de 20—25 A/m². Asemenea aliaje sînt utilizate și în mediu marin drept anozi, în cazul protecției catodice cu curent exterior, mai ales dacă se adaugă și 3% molibden. Din punct de vedere economic, asemenea anozi sînt comparabili cu cei de grafit. Sînt mai comozi însă în timpul lucrului și al transportului.

Aliajele pe bază de plumb au rezistență foarte bună, se pasivează ușor și sînt relativ nu prea scumpe, fie că este vorba

numai de aliaje binare plumb—stibiu, plumb—argint, sau de aliaje plumb—stibiu—argint. Adaosul de argint face aliajul apt de utilizare și în soluri în care există cantități moderate de ioni de clor. Consumul unor asemenea anozi este mic, în general cam jumătate din consumul de aliaje fier-siliciu, iar densitățile de curent de lucru de 5—6 ori mai mari decît în cazul aliajelor fier—siliciu. Faptul că se poate lucra cu densități de curent relativ mari face aceste aliaje competitive economic.

Platina, ca atare, a fost utilizată ca material anodic în cazul protecției catodice cu curent exterior, în cazuri speciale, în laborator, sau în cazul în care exista pericolul impurificării mediului prin utilizarea altui anod. În prezent nu se mai utilizează platina ca atare, ci numai pe suport, în straturi de ordinul a cîtorva microni. Drept materiale suport pentru platină se utilizează în special titanul, dar destul de des și tantalul sau niobiul.

Anozii din titan platinat suportă densități de curent de 250—700 A/m² iar cei din tantal sau niobiu platinat de 500—1 000 A/m². Pe lîngă densitatea de curent utilizată, în calculul economic, referitor la utilizarea unor asemenea anozi, trebuie luate în considerare și alte aspecte: de exemplu, anozii necesari pentru lucrul cu 100 amperi, dacă sînt confecționați din aliaje fier—siliciu, cîntăresc 1 000 kg; dacă sînt confecționați din metale platinate, ei cîntăresc doar 50 kg, împreună cu cabluri de legătură etc. [44]. Asemenea aspecte, ale greutății anozilor utilizați, sînt deosebit de importante, mai ales în cazul protecției navelor [45]. În cazul metalelor platinate, înlocuirea anozilor se face la 10 ani. Alte materiale nu rezistă mai mult de 2—3 ani.

Principalele caracteristici în utilizarea diverselor materiale ca anozi în cazul protecției catodice cu curent exterior sînt prezentate în tabelul 19.

Domeniul de aplicare a protecției catodice cu curent exterior nu este practic limitat din punct de vedere al posibilităților de protecție pe care le oferă metoda. Limitările se referă numai la aspectul economic — evident foarte important. În special cînd este vorba de instalații mici, protecția prin alte metode (sau chiar construcția lor din alte materiale) poate reveni mai ieftin decît aplicarea protecției catodice. Lucrurile se schimbă atunci cînd este vorba de instalații și construcții mari și costisitoare. S-a calculat astfel că protecția catodică a

Tabelul 19

Materialul anodic	Densitatea de curent A/m²		Viteza de dizolvare la densitatea de curent de lucru Kg/Amp. an
	Maximă	De lucru	
Oțel	—	0,5	10
Aluminiu	10	4—5	2
Grafit	25	2,5—10	0,25
Fe-Si	50	5—25	0,10
Pb-Sb-Ag	300	50—150	0,06
Ti-Pt	2 000	250—750	0,008
Ta-Pt	2 000	500—1 000	0,008
Nb-Pt	2 000	500—1 000	0,008

ecluzelor Canalului Panama costă pentru un an doar 0,5% din prețul înlocuirii ecluzelor (așa cum s-a mai spus).

Domeniile principale de aplicare a acestei metode de protecție sînt protecția conductelor îngropate, a navelor și a altor construcții ce vin în contact cu apa de mare. În acest ultim caz, al navelor și altor construcții marine, de obicei protecția catodică cu curent exterior se combină cu protecția catodică cu anod de sacrificiu.

Calculele arată că, mai ales cînd se referă la timp lung de lucru, protecția catodică este unul dintre procedeele cele mai economice de protecție [46].

3.2. PROTECȚIA CATODICĂ CU ANOD SUPLIMENTAR (DE SACRIFICIU)

Protecția catodică cu un anod suplimentar constă în realizarea unui element galvanic, prin legarea instalației de protejat cu un metal cu potențial mai electronegativ decît al instalației în mediul dat. Prin legarea împreună (punerea în contact electric) a celor două metale, în elementul galvanic format instalația de protejat va deveni catod, iar metalul mai electronegativ — suplimentar introdus în mediu —, va deveni anod. Ca urmare, metalul din care este format anodul se va ioniza, $M \longrightarrow M^{z+} + ze$, motiv pentru care procedeul este denumit și „cu anod de sacrificiu". Prin legarea împreună a metalului de protejat cu metalul mai electronegativ, potențialul metalului de protejat se deplasează spre valori mai negative față de potențialul pe care-l avea în timp ce se coroda (fig. 71), motiv pentru care numim procedeul „protecție catodică".

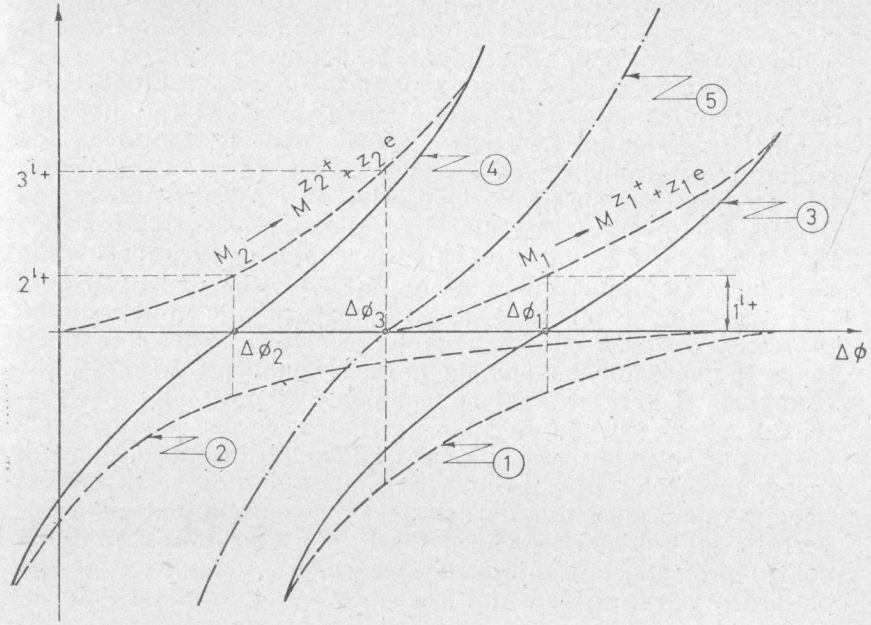

Figura 71

Fie (fig. 71) metalul notat cu M_1, care se corodează cu viteza $_1i_+$, în mediul dat, la potențialul de coroziune notat cu $\Delta\Phi_1$. Curba parțială a procesului catodic cuplat procesului anodic de ionizare a metalului M_1, fiind notată pe figură cu 1, rezultă pentru curba de polarizare a acestui metal, curba notată cu 3.

Un alt metal, care s-ar găsi separat în același mediu, s-ar coroda cu viteza $_2i_+$ și ar putea avea o curbă parțială de polarizare pentru procesul catodic 2, o curbă de polarizare notată cu 4 și un potențial de coroziune $\Delta\Phi_2$. Presupunînd că, în fiecare caz în parte, procesul catodic ar fi reducerea ionului de hidrogen, am presupus și faptul că suprapotențialul la desfășurarea procesului catodic este diferit pe cele două metale. Legînd cele două metale împreună, printr-un conductor

electric, ansamblul astfel format va avea un potențial comun, dacă și rezistența mediului este mică (notat pe figură cu $\Delta\Phi_3$). Dacă rezistența mediului este mare, potențialul nu va fi comun, dar suma proceselor catodice trebuie să fie egală cu suma proceselor anodice (v. și fig. 14 și 15). Curba de polarizare a ansamblului format din cele două metale în mediul dat, suma curbelor 3 și 4, a fost notată pe figura 71 cu 5.

Din acest grafic se deduce, calitativ, atît baza procedeului de protecție catodică cu anod de sacrificiu, cît și rațiunea denumirii procedeului. Se observă, pe de o parte, faptul că potențialul metalului M_1, care se coroda și urmează a fi protejat se deplasează spre valori negative, din $\Delta\Phi_1$ în $\Delta\Phi_3$ iar pe de altă parte faptul că metalul M_2 se corodează, la acest potențial comun, $\Delta\Phi_3$, cu viteză mai mare decît se coroda înainte de legarea împreună cu M_1 și anume cu viteza ${}_3i_+ \gg {}_2i_+$.

Acest tip de protecție a fost aplicat practic mult înaintea protecției catodice cu curent exterior. După experiențe efectuate în laborator cu apă de mare și publicate în 1824, Sir Humphrey Davy arată că cuprul poate fi protejat prin legarea lui cu zincul sau fierul. Cum în acea perioadă navele aveau partea exterioară acoperită cu tablă din cupru, el recomanda protecția prin prinderea din loc în loc pe suprafața navei a unor plăci din fier, peste cupru, propunînd chiar raportul suprafețelor fier-cupru de 1 : 100. Rezultatele obținute pentru protecția cuprului au fost excelente, dar viteza de deplasare a navei scădea mult, ceea ce a determinat ca procedeul să fie părăsit pentru moment. Scăderea vitezei de înaintare a navei se datora creșterii unui strat gros de organisme marine lipite strîns pe peretele navei. Atunci nu se cunoștea faptul că dezvoltarea acestor microorganisme este frînată de prezența ionului Cu^+, ion ce rezulta prin coroziunea cuprului în prezența ionului Cl^- care-l complexa. Or, împiedicînd coroziunea cuprului, ionul Cu^+ lipsea, iar organismele marine se puteau dezvolta. Chiar și în prezent, cînd corpul navelor este construit din oțel, partea ce vine în contact cu apa mării este acoperită cu vopsele ce conțin Cu_2O, capabile să furnizeze continuu ionul cupros.

Mai tîrziu, în 1829 după moartea lui H. Davy, vărul său, Edmund Davy, a obținut rezultate bune la protejarea geamandurilor și a altor construcții din oțel ce veneau în contact cu apa de mare, prin atașarea unor blocuri de zinc.

Cînd corpul navelor s-a construit din oțel a fost aplicat acest procedeu de protecție folosind ca anod zincul. Studii sis-

tematice au apărut abia în 1950—51 și sînt datorate Marinei canadiene. După această dată, procedeul de protecție catodică cu anod de sacrificiu la nave și alte instalații marine devine curent, alături de procedeul cu curent exterior [4].

Problemele care se pun în realizarea protecției catodice cu anod de sacrificiu se referă, în primul rînd, la următoarele:

— alegerea materialului anodului de sacrificiu
— asigurarea polarizării instalației de protejat pînă la un potențial suficient de negativ.

Desigur că și prin alegerea potrivită a materialului anodului de sacrificiu se urmărește, și de multe ori se realizează, polarizarea suficientă a metalului de protejat, dar în cazul în care din diverse motive metalul nu poate fi schimbat după dorință, potențialul de lucru se poate influența și pe alte căi. Spre exemplu, prin modificarea sau ajustarea compoziției mediului adiacent materialului anodului de sacrificiu se modifică și curba de polarizare a acestuia, astfel că implicit și potențialul comun după legarea cu instalația de protejat. Acest lucru este evident și din figura 71, unde se vede că $\Delta\Phi_3$ este în funcție și de curba de polarizare anodică a metalului de sacrificiu M_2. Cu cît metalul din care este constituit (sau aliajul) anodul de sacrificiu se dizolvă cu polarizare mai mică, adică pe figura 71 curba parțial anodică de ionizare a metalului M_2 este mai abruptă, cu atît și potențialul comun $\Delta\Phi_3$ este mai negativ. Acest aspect, al posibilității modificării potențialului de coroziune prin prelucrarea mediului adiacent anodului de sacrificiu, cît dealtfel și prin modificarea a însăși compoziției aliajului respectiv, este cu atît mai important cu cît nici nu dispunem de prea multe posibilități de a alege metalul anodului.

Practic, metalele apte de a fi utilizate în calitate de anozi de sacrificiu pentru protecția oțelului sînt zincul, aluminiul și magneziul (eventual manganul).

Zincul, cu potențialul său normal mai negativ decît al fierului, are față de oțel, în jur de —0,25 V, în condiții de utilizare. Acest potențial, în majoritatea mediilor cu rezistență nu prea mare, este suficient de negativ pentru a asigura protecția catodică a oțelului. De foarte mare importanță, atît pentru eficiența protecției, cît și pentru durata de funcționare a anozilor protectori din zinc este puritatea zincului utilizat. În mod special este vorba de conținutul în fier al zincului și care este principalul responsabil pentru distrugerea prematură a anozilor protectori. Se pare că nici cuprul nu este atît

de dăunător ca fierul. Din acest motiv, cantitatea de fier admisă în zincul folosit pentru anozi de sacrificiu este de maximum 0,0015% [47], pe cînd cuprul este admis pînă la maximum 0,005%.

Există posibilitatea de a anula parțial efectele negative ale prezenței fierului în zinc prin adaosuri de aluminiu, siliciu sau cadmiu, în prezența cărora viteza de coroziune a zincului — în calitate de anod de sacrificiu — nu este exagerată.

Deoarece zincul pur este rezistent la coroziune în majoritatea situațiilor, anozii utilizați pentru protecție conțin întotdeauna și alte adaosuri care reglează potrivit viteza de coroziune a zincului, astfel ca, pe de o parte să fie apt de a polariza oțelul la potențiale suficient de negative pentru a-l proteja, iar pe de altă parte să nu se corodeze cu viteză prea mare. De obicei, prin adaosuri, în special de Al, Si, Cd, se reușește să se ajungă la viteze de coroziune a zincului cu numai 5—7% mai mari decît rezultă din calcul, ținînd cont de curentul pe care-l debitează elementul galvanic format în urma punerii în contact a anodului din zinc cu instalația de protejat din oțel.

Ținînd cont de echivalenții electrochimici, în comparație cu magneziul, greutatea zincului consumată pentru un amper-an este mai mare, dar datorită prețului mai mic al zincului, utilizarea lui e mai economică decît a magneziului.

Faptul că zincul are, în majoritatea cazurilor de utilizare, un potențial cu numai 0,20—0,25 V mai negativ decît oțelul, limitează într-o măsură oarecare, utilizarea lui drept anod de sacrificiu în medii cu rezistență mare. Din acest motiv, este recomandabil ca zincul să fie utilizat ca material pentru anozi de sacrificiu la protecția oțelului mai ales în apa de mare. În medii cu rezistență mai mare, rămîne suveran magneziul, drept material pentru anozii de sacrificiu, întrucît potențialul lui este, în condiții de exploatare, cu aproximativ 0,70 V mai negativ decît al oțelului. Totuși, din motive economice, atunci cînd este posibil — de exemplu, în cazul unor rezervoare de stocare îngropate și, deci cînd nu este necesară asigurarea protecției pe distanțe mari — se utilizează zincul.

Această diferență de potențial relativ mică între zinc și oțel, devine, în unele cazuri avantaj. Cazul cel mai clar din acest punct de vedere se referă la protecția catodică cu anod protector a corpului navelor și a altor instalații portuare sau care vin în contact cu apa mării. În asemenea cazuri, o diferență de potențial mai mare va avea ca rezultat creșterea vi-

tezei de ionizare a materialului anodului, realizîndu-se densități de curent, pe suprafața de protejat, peste cele necesare. Aceasta nu numai că ar duce la un consum inutil de material anodic, ci ar putea provoca și deteriorarea straturilor de vopsele protectoare de pe suprafețele protejate catodic, prin mărirea degajării hidrogenului pe acestea.

În cazul folosirii zincului în sol este necesar ca mediul adiacent anodului din zinc să fie prelucrat pentru mărirea conductibilității și evitarea pasivării zincului. Pentru aceasta se recomandă un amestec format din 25% ghips, 25% Na_2SO_4 și 50% argilă. De obicei acest amestec, sub formă de pastă cu apă, se toarnă în jurul anodului din zinc, în niște saci potriviți, cu care se și transportă. Grosimea acestui strat de umplutură în jurul anodului este de ordinul cîtorva centimetri.

Magneziul, datorită potențialului lui negativ, asigură protecția oțelului chiar și în soluri cu rezistivitate mare, pînă la 4000 Ω cm. În cazul unor aliaje de magneziu, se ajunge chiar pînă la 600 Ω cm [21 vol. 2]. În general, magneziul utilizat pentru anozi de sacrificiu este aliat și conține mai ales aluminiu, în jur de 6% și zinc în jur de 3%. De asemenea, adaosul de 1% mangan la magneziul de mare puritate, face ca potențialul anodului să fie mai negativ.

Ca și în cazul zincului, și în cazul anozilor de sacrificiu din magneziu se impun limite severe pentru conținutul în fier, dar nu prea severe pentru conținutul în cupru și siliciu (v. tab. 20).

În condiții în care suprafața este bine acoperită cu o izolație corespunzătoare (straturi de hîrtie și bitum), un anod din magneziu poate proteja o conductă îngropată în sol, pe o distanță de 8 km. În cazul unei conducte neizolate, un anod din magneziu, asigură protecția pe o distanță de numai 30 m.

În cazul unui calcul corect, un anod din magneziu trebuie înlocuit cam la 2 ani.

Drept material de umplutură în jurul anozilor din magneziu se utilizează un amestec format din 20% bentonită, 75% gips și 5% Na_2SO_4.

Aluminiul ar avea, teoretic, avantaje pentru utilizarea ca material pentru anozi de sacrificiu față de magneziu și zinc. Astfel ar trebui să se consume doar 73% greutate față de magneziu și numai 27% față de zinc pentru aceeași cantitate de electricitate debitată de elementul format. Totuși, tendința pronunțată spre pasivare a aluminiului îi limitează domeniul de aplicabilitate. Aliajele aluminiului cu zinc în jur de 3% zinc

sau staniu în cantități mici evită parțial pasivarea aluminiului. Este recomandat de asemenea, și mercurul, în scopul împiedicării pasivării aluminiului utilizat la fabricarea anozilor de sacrificiu [48]. În același scop, al prevenirii pasivării aluminiului, se face și prelucrarea mediului adiacent anodului. Este absolut obligatorie, în acest caz, prezența ionului clor, printr-o sare corespunzătoare. Un amestec recomandat este format din argilă ce conține 5% NaCl și 5% $Ca(OH)_2$.

Folosirea aluminiului ca material pentru confecționarea anozilor de sacrificiu este avantajoasă în cazul protecției interioare a rezervoarelor pentru apă potabilă. Sărurile de aluminiu, ce rezultă prin dizolvarea sa anodică nu sînt toxice. Mai mult, dat fiind valoarea *p*H-ului în acest caz, se precipită hidroxidul de aluminiu, care concură la procesul de limpezire a apei.

Cîteva date referitoare la materialele pentru anozi de sacrificiu se dau în tabelul 20.

Schematic deci, protecția catodică cu anod protector se rezumă la legarea instalației cu un metal sau aliaj care, în con-

Tabelul 20

Componentul principal al aliajului	Conținutul în %									
	Mg	Al	Mn	Zn	Si	Cu	Fe	Pb	Cd	Sn
Magneziu	rest	5,3—6,7	0,15 min.	2,5—3,5	0,3 max.	0,05 max.	0,003 max.	—	—	—
	98,5 min.	0,01 max.	0,5—1,3	2,5—3,5	0,10 max.	0,02 max.	0,001—0,003	0,01 max.	—	0,01 max.
Zinc	—	0,1—0,3	—	rest	—	0,005 max.	0,0014 max.	0,006 max.	0,03—0,07	0,05—0,20
	—	0,5—1,0	—	rest	0,5—0,2	—	0,0014 max.	0,35 max.	0,15 max.	—
	—	0,3—0,5	—	rest	—	0,005 max.	0,0014 max.	0,006 max.	—	—
Aluminiu	—	rest	—	3	0,10 max.	0,02 max.	0,17 max.	—	—	—
	—	rest	—	—	—	—	—	—	—	0,2

dițiile date, are potențial mai electronegativ decît instalația de protejat, așa cum se vede în figura 72. Legarea se face, atunci cînd este vorba de protecția structurilor îngropate în sol, de

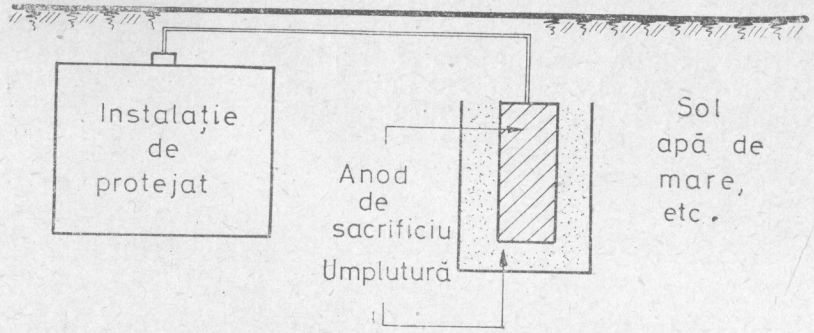

Figura 72

obicei cu un conductor din aliaje de plumb, rezistente în asemenea condiții. În cazul în care structura de protejat se găsește în apă mare, de rîu sau în malurile unei ape, unde solul este puternic și permanent înbibat cu apă, anodul protector se atașează direct instalației de protejat, prin dispozitive potrivite.

Domeniul de aplicare a protecției catodice, așa cum am mai subliniat, este foarte larg. Aproape că nu există instalație, utilaj, construcție etc. metalică plasate în medii cît de cît conductibile electric, care să nu fie protejate catodic. Larga aplicabilitate a acestui tip de protecție se datorează printre altele, prețului de cost scăzut. La fel de importante sînt, desigur foarte buna siguranță în exploatare și simplitatea procedeului [43, 46, 49]. Dacă este vorba de o conductă îngropată în sol, de exemplu, costul protecției catodice este mai mic decît economia ce se face la metal, prin scăderea grosimii pereților conductei la același timp de rezistență a conductei. În plus, o conductă îngropată, protejată catodic, rezistă un timp incomparabil mai lung. Dacă straturile protectoare de bitum au fost bine realizate și sînt bine întreținute, nici nu poate fi vorba de vreo comparație în privința rezistenței între o conductă protejată catodic și una neprotejată.

Cele două tipuri de protecție catodică nu se deosebesc prea mult din punct de vedere al domeniului de aplicație. Mai mult, uneori sînt folosite concomitent, mai ales în cazul navelor marine, a altor construcții portuare, și a platformelor de

foraj marin. Totuși, protecția catodică cu curent exterior este preferată atunci cînd este vorba de instalații mari, îngropate în sol, și mai ales pentru cele care se întind pe distanțe lungi, cum ar fi conductele. Protecția catodică cu anod de sacrificiu este potrivită în mod deosebit pentru construcțiile mai mici, întrucît datorită unei nu prea mari diferențe de potențial între anozii utilizați și oțel nu s-ar putea face o polarizare catodică a instalației de protejat pe distanțe suficient de mari.

3.3. PROTECȚIA ANODICĂ CU CURENT EXTERIOR

Acest tip de protecție a fost propus pentru prima dată în 1954, ca urmare a unor lucrări independente executate de C. Edeleanu în Anglia și N. D. Tomașov în U.R.S.S. [4 pag. 202, 2 pag. 456, 50, 56].

Bazele teoretice ale procedeului sînt, relativ, simple. După cum se vede din figura generală de prezentare a procedeelor de protecție electrochimică, 68, este suficient să polarizăm metalul sau instalația de protejat la un potențial mai pozitiv decît potențialul de pasivare $\Delta\Phi_p$, încît metalul să înceteze practic a se ioniza. Este suficient să fie legat metalul de protejat la anodul (polul pozitiv) al unei surse exterioare, concomitent cu introducerea în același mediu a unui alt metal, legat la catodul sursei exterioare. Dacă potrivim tensiunea aplicată între cei doi electrozi astfel încît să treacă un curent cel puțin egal cu densitatea critică, metalul trece în stare pasivă, în continuare prin circuit trecînd doar un curent foarte mic, egal cu ceea ce am numit curent de pasivare, i_p.

Din circumscrierea sumară de mai sus rezultă, cel puțin, cîteva aspecte. În primul rînd este evident faptul că sursa folosită trebuie să fie capabilă să furnizeze, deși pentru scurt timp, un curent foarte mare față de cel de regim normal. Densitatea de curent critică este cu cîteva ordine de mărime mai mare decît densitatea curentului de pasivare, „de regim". În al doilea rînd, menținerea potențialului metalului ce urmează a fi protejat trebuie făcută cu ajutorul unui potențiostat, altfel, datorită unor accidente, în timp, potențialul poate scădea sub $\Delta\Phi_p$, sau crește peste valoarea $\Delta\Phi_2$ (fig. 68), iar metalul nu mai este protejat. Deși nu este imposibil, modul de aplicare a acestui procedeu de protecție este, totuși, mai greoi. În sfîrșit, din cele de mai sus rezultă și faptul că, în cazul acestui tip de protecție, viteza de coroziune a metalului protejat nu poate scădea pînă la zero ca în cazul protecției catodice, ci numai pînă la o valoare corespunzătoare curentului de pasivare, i_p.

Deși puțin mai pretențioasă în aplicare, metoda dă, uneori, rezultate de-a dreptul spectaculoase. Astfel, efectele protecției oțelului inoxidabil cu compoziția: Cr 17—19%, Ni 8—11%, Si 0,8%, Mn 2% și conținut de carbon sub 0,14% în soluție de H_2SO_4 50%, la 50°C, prezentate în figura 73, sînt elocvente [50].

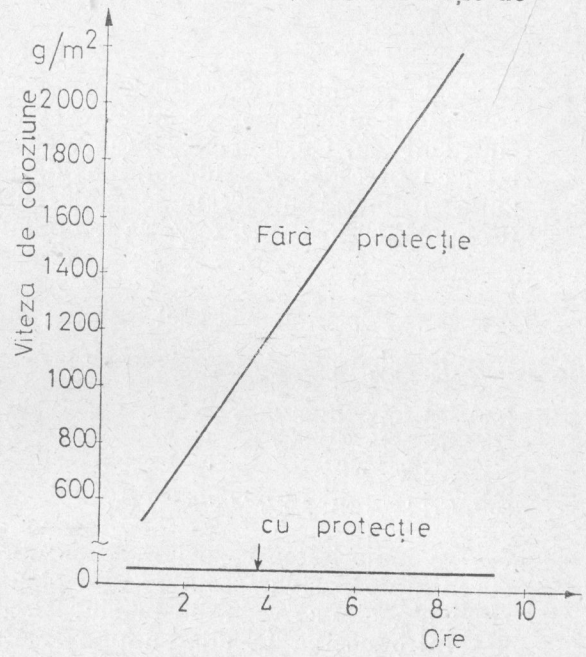

Figura 73

Densitatea de curent anodică, impusă și efectele asupra vitezei de coroziune pentru același oțel în H_2SO_4, după cinci ore de expunere sînt prezentate în tabelul 21*. În general, densitățile de curent de pasivare, deci și viteza de coroziune a metalului protejat nu sînt mari. Valorile obișnuite sînt între 0,01 și 0,1 A/m² [2, pag. 358], deși în literatura de specialitate sînt date și valori de numai 0,001 A/m² [4, pag. 202]. Aceste valori sînt nemijlocit în funcție de natura metalului sau aliajului în cauză și de parametrii mediului în care se găsește.

Ca un principiu ce rezultă din însuși mecanismul de protecție, metoda de protecție anodică cu curent exterior este apli-

* Datele pentru alcătuirea tabelelor 21, 22, 23 și 24 sînt luate din lucrarea [50].

Tabelul 21

Conc. H_2SO_4 %	Temperatura °C	Densitatea de curent anodică $\mu A/cm^2$	Viteza de coroziune $g/m^2 \cdot h$
30	18	10	0,06
30	18	0	4,0
30	50	2,5	0,1
30	50	0	53
50	50	2,5	0,15
50	50	0	217
60	50	2,5	0,15
60	50	0	133

cabilă în primul rînd metalelor cu tendință spre pasivare (de tranziție) sau aliajelor ce au această tendință și nu metalelor, cum sînt Zn, Cu, Mg etc. Sub acest aspect, metoda e aplicabilă, cu precădere, oțelurilor inoxidabile [52]. Acest lucru rezultă și din tabelul 22, unde se dă curentul de pasivare a cîtorva oțeluri în H_2SO_4 67%, la temperatura de 24°C.

Tabelul 22

Oțelul	i_p, $\mu A/cm^2$
18% Cr; 8% Ni	3,8
24% Cr; 20% Ni	0,5
18% Cr; 10% Ni; 2% Mo	0,1
12% Cr; 14% Ni	2,7
12% Cr; 0,5% Ni	10,9
25% Cr; 0,5% Ni	0,7
25% Cr; 20% Ni; 2,5% Mo; 3,5% Cu	0,03

În majoritatea cazurilor, diferența între curentul critic și curentul de pasivare este de unu pînă la patru ordine de mărime, așa cum se vede din tabelul 23.

Introducerea în aliaj a unor elemente care măresc tendința spre pasivare, cum se vede și din tabel, duce la scăderea atît a densității de curent critice de pasivare, cît și a celei de pasivare. Pentru cazul oțelului în acid sulfuric de 67%, la temperatura de 24°C, de exemplu, la introducerea a 2% Mo scăderea pentru cei doi curenți este de aproximativ 10 ori. Pentru cazul acidului fosforic concentrat, la temperatură de 176°C, deci în condiții extrem de agresive, odată cu introducerea a 2% Mo în aliaj curentul de pasivare nu scade. Dimpotrivă, crește de peste 10 ori, ceea ce denotă puternica influență a mediului de lucru asupra instalării și menținerii stării pasive. Influența

Tabelul 23

Oțel	Mediul agresiv	Conc. %	Temp. °C	Densitate curent mA/cm^2 i_{cr}	Densitate curent mA/cm^2 i_p
18% Cr 8% Ni	H_2SO_4	15	24	0,41	0,071
		30	24	0,53	0,023
		45	65	175	0,88
		67	24	5	0,0038
	H_3PO_4	115	24	$0,15 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$
			82	$0,31 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$
			176	0,065	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	NaOH	20	24	4,7	0,01
	$Al_2(SO_4)_3$	sat.	24	0,09	$0,8 \cdot 10^{-3}$
	NH_4NO_3	sat.	24	0,09	$0,8 \cdot 10^{-3}$
18% Cr 10% Ni 2% Mo	H_2SO_4	67	24	0,6	$0,1 \cdot 10^{-3}$
			65	4,15	$0,3 \cdot 10^{-3}$
			93	10,8	$0,9 \cdot 10^{-3}$
	H_3PO_4	115	93	0,19	$0,13 \cdot 10^{-3}$
			176	0,26	$23 \cdot 10^{-3}$

cea mai periculoasă (și cu mult cea mai concentrată asupra stării pasive a metalelor și aliajelor, în general, ca și în cazul protecției anodice) o are, așa cum s-a mai subliniat, ionul clor. În prezența acestui ion, stratul pasivator format „se rupe" în anumite locuri, sau după altă expresie (care maschează și ea necunoașterea fenomenului), ionul Cl^- „pătrunde" prin stratul pasivator. Ar apărea astfel (neclar!) locuri ce nu mai sînt acoperite de pelicula pasivatoare și care trebuie să aibe potențial negativ față de restul suprafeței acoperită cu peliculă. Rezultă ceea ce se numește în literatură „pile activ-pasive", ai căror anozi sînt constituiți din punctele descoperite care se corodează, iar catozii îi formează părțile acoperite cu peliculă pasivatoare. Astfel se explică tipul de coroziune în „puncte" (ciupituri) de care suferă toate tipurile de oțel în prezența ionului Cl^-, ca, de exemplu, în apa de mare.

În figura 74 este redată influența creșterii conținutului de HCl în H_2SO_4 asupra parametrilor de polarizare a oțelului inoxidabil cu 18% Cr, 12% Ni și 3% Mo, la temperatura de 24°C [51, 53].

După cum se remarcă în figura 74, prezența HCl în concentrație de 10 M în soluția de 67% H_2SO_4 nu numai că mărește curentul critic de aproximativ 15—20 de ori, ci micșo-

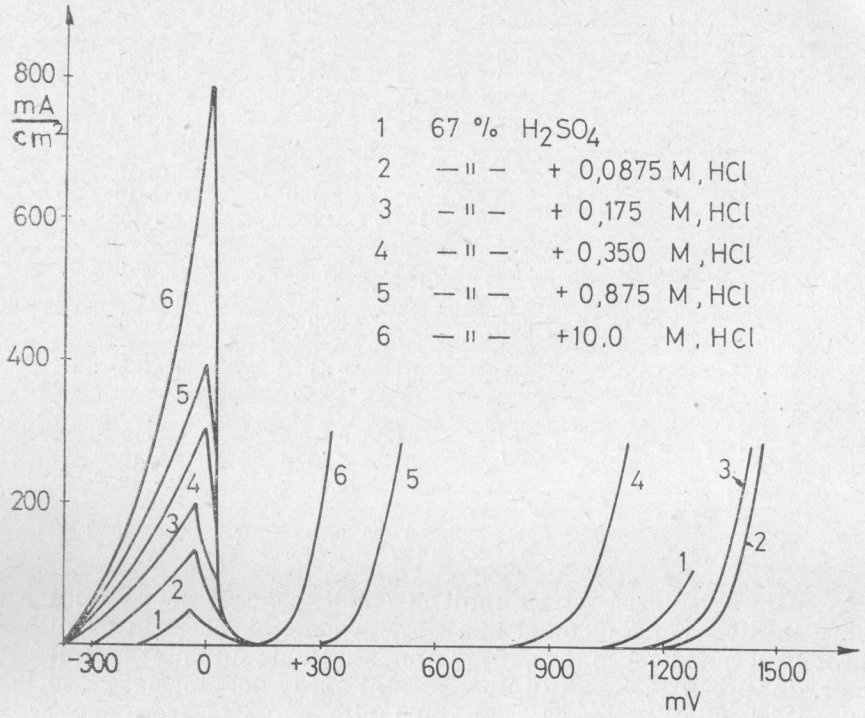

Figura 74

rează domeniul în care aliajul poate fi menținut în stare pasivă, cu un curent mic, de la aproximativ 900—1000 mV la aproximativ 100 mV. Practic în asemenea limite înguste de potențial, acesta nici nu poate fi păstrat, cu ușurință, constant.

În tabelul 24 sînt date și cîteva valori ale vitezei de coroziune a unor oțeluri în H_2SO_4 în lipsa și în prezența NaCl, la diferite concentrații, cu și fără protecție anodică. Deși elocvente, valorile din tabelul 24 trebuie socotite ca reflectînd doar aproximativ viteza de coroziune, care nu numai că este extrapolată, dar nu poate reda coroziunea punctiformă caracteristică acestei situații. Mai mult, referitor la datele din tabelul 24, trebuie subliniat că se manifestă cel puțin două acțiuni con-

Tabelul 24

Oțelul	Modul de lucru	Viteza de coroziune, mm/an	
		neprotejat	protejat
25% Cr 20% Ni	1 N·H_2SO_4	0,009	—
	1 N·H_2SO_4+10^{-5} N·NaCl	0,007	0,0007
	1 N·H_2SO_4+10^{-3} N·NaCl	—	0,001
	1 N·H_2SO_4+10^{-1} N·NaCl	0,053	0,002
	10 N·N_2SO_4	7,49	—
	10 N·H_2SO_4+10^{-5} N·NaCl	8,38	0,001
	10 N·H_2SO_4+10^{-3} N·NaCl	0,23	0,0007
	10 N·H_2SO_4+10^{-1} N·NaCl	0,63	0,0012
	10 N·H_2SO_4+0,4 N·NaCl	—	0,0058
18% Cr 8% Ni	1 N·H_2SO_2	0,4	—
	1 N·H_2SO_4+10^{-5} ·NaCl	0,35	0,0006
	1 N·H_2SO_4+10^{-3} N·NaCl	0,073	0,0011
	1 N·H_2SO_4+10^{-1} N·NaCl	0,081	0,005
	10 N·H_2SO_4	34,04	—
	10 N·H_2SO_4+10^{-5} N·NaCl	49,02	0,0004
	10 N·H_2SO_4+10^{-3} N·NaCl	28,45	0,001
	10 N·H_2SO_4+10^{-1} N·NaCl	1,95	0,005
	10 N·H_2SO_4+0,5 N·NaCl	2,87	0,04

trarii în această situație. Pe de o parte, odată cu creșterea concentrației clorurii și deci a concentrației ionului Cl^-, viteza de coroziune crește. Pe de altă parte, odată cu creșterea concentrației clorurii scade solubilitatea sulfatului feros, formarea căruia constituie prima fază în instalarea stării pasive. Din acest motiv, odată cu creșterea concentrației NaCl, la început viteza de coroziune crește, fiind mai puternică influența negativă a prezenței ionului Cl^-. Apoi viteza scade, ca urmare a scăderii solubilității stratului pasivator în soluția mai concentrată și, în fine, crește din nou atunci cînd influența creșterii concentrației Cl^- nu mai poate fi contrabalansată.

Prezența ionului Cl^- nu deranjează pasivarea unor metale ca Ti, Ta, Mo și Zr la care, în timpul polarizării anodice, în prezența Cl^-, se formează filme subțiri de clorură bazică stabilă pe suprafață, dar probabil mecanismul de pasivare este și mai complex în aceste cazuri [4 pag. 73].

Aplicațiile procedeului de protecție anodică cu curent exterior (deși, uneori, cu rezultate spectaculoase, cum ar fi în cazul protecției tancurilor de depozitare a H_2SO_4, H_3PO_4 etc.) nu sînt încă larg răspîndite în practică. Motivul constă din ne-

cesitatea supravegherii de către un personal mai calificat în cazul aplicării acestui procedeu, și din riscurile pe care le implică. Dacă în cazul protecției catodice, de exemplu, o întrerupere a tensiunii aplicate nu provoacă mari neajunsuri, în cazul protecției anodice neajunsurile în asemenea situații ar fi mai mari.

3.4. PROTECȚIA ANODICĂ CU CATOD PROTECTOR

Protecția anodică cu catod protector este un procedeu relativ recent, nu prea cunoscut, deși oferă posibilități foarte interesante.

Ca și în cazul protecției catodice cu anod de sacrificiu, în protecția anodică cu catod protector se pune problema polarizării metalului de protejat la un potențial la care nu se corodează. Spre deosebire însă de cazul protecției catodice, acum polarizarea se face anodic, spre valori pozitive ale potențialului.

Deplasarea potențialului unui metal sau a unui aliaj spre valori pozitive, fără a-l lega la polul pozitiv al unei surse exterioare, se poate face, în principiu, prin punerea în contact electric cu un metal sau substanță care, în mediul respectiv, are un potențial mai pozitiv decît potențialul de pasivare a metalului pe care dorim să-l pasivăm. Mecanismul de pasivare este asemănător în acest caz, cu cel din cazul protecției cu ajutorul inhibitorilor anodici oxidanți. Adică, prin favorizarea desfășurării cu viteză mare a unei reacții catodice posibile sau prin aducerea în mediul respectiv a unei substanțe care se poate reduce cu viteză mare intensificăm, pentru moment, și viteza de desfășurare a procesului anodic, de ionizare a metalului. Dacă reușim să asigurăm o viteză de desfășurare a procesului anodic egală cu i_{cr}, metalul trece în stare pasivă.

Un prim mod de a asigura trecerea metalului de protejat în stare pasivă ar fi asigurarea desfășurării reacției catodice cu viteză mare prin aranjarea structurii incluziunilor catodice sau crearea unor incluziuni potrivite. Acest mod de lucru este invers decît cel aplicat în cazul protecției prin micșorarea vitezei de desfășurare a proceselor catodice (v. și III, 2).

Spre exemplu, oțelurile cu conținut mare de carbon, cele cu cementită (Fe_3C), sînt pasivate în HNO_3 mult mai rapid

decît fierul pur sau cu conținut mic de carbon. Cementita se comportă drept catod și cu cît cristalele sînt mai mari și mai multe, cu atît viteza procesului catodic, de reducere a ionului de hidrogen, va fi mai mare și cu atît oțelul va putea trece mai repede în stare pasivă. Din acest motiv, stocarea și transportul amestecurilor nitrante, de HNO_3—H_2SO_4, se face în utilaje construite din oțel-carbon, cu conținutul maxim de carbon permis de calitățile mecanice ale materialului.

Comportarea oțelului carbon (și a fontei) în acid azotic în funcție de conținutul în carbon este, dealtfel, foarte interesantă și foarte elocventă. La un conținut în carbon de sub aproximativ 0,4%, viteza de coroziune scade pe măsura scăderii conținutului în carbon. Este cazul expus în paragraful referitor la protecția prin micșorarea vitezei de desfășurare a proceselor catodice. Cu cît micșorăm conținutul în carbon, scade suprafața zonelor catodice (carburi) și, deci, crește supratensiunea la degajarea catodică a hidrogenului sau la desfășurarea altui proces catodic, ceea ce are drept urmare și scăderea vitezei de coroziune. Așa cum se vede însă în figura 75 [2], la un conținut de carbon de peste 0,4% viteza de coroziune a oțelului în acid azotic de 30% la 25°C scade, cu creșterea conținutului în carbon. Înseamnă că, de la 0,4% C în sus, zonele catodice create prin prezența carbonului sînt deja suficient de mari pentru ca în HNO_3 30%, la 25°C procesul catodic pe ele să se desfășoare cu viteză egală cu cea a curentului critic. La o creștere a conținutului în carbon de la 0,4% la 0,8%, deci la dublu, și viteza de coroziune scade aproximativ la jumătate. O pasivare practic totală se atinge la un conținut în carbon de peste 3%. Este ușor de înțeles că posibilitatea de a trece un metal în stare pasivă este nemijlocit legată de mediu. Astfel, în H_2SO_4 20%, de exemplu, viteza de dizolvare a oțelului crește continuu cu creșterea conținutului în carbon, oțelul nu devine pasiv. De aici și concluzia, expusă în literatură, că în cazul HNO_3 nu este vorba de fapt de reducerea ionului de hidrogen drept proces catodic, ci de reducerea acidului azotos, HNO_2, care se formează la introducerea fierului (oțelului) în acid azotic printr-o reacție rapidă [54]. Dacă se adaugă, de exemplu uree acidului azotic, atunci oțelul nu se mai pasivează, întrucît acidul azotos este consumat în reacția: $CO(NH_2)_2+2HNO_2 \longrightarrow CO_2+2N_2+3H_2O$. La fel, adaosul de H_2O_2 la HNO_3 are ca efect oxidarea HNO_2 și, ca urmare, nu mai poate fi atinsă densitatea de curent de pasivare [55].

În același context, probabil că se pune problema și în cazul mult discutat al adaosului de cupru la oțel pentru a-i mări stabilitatea. Atunci cînd formează aliaje cu anumite im-

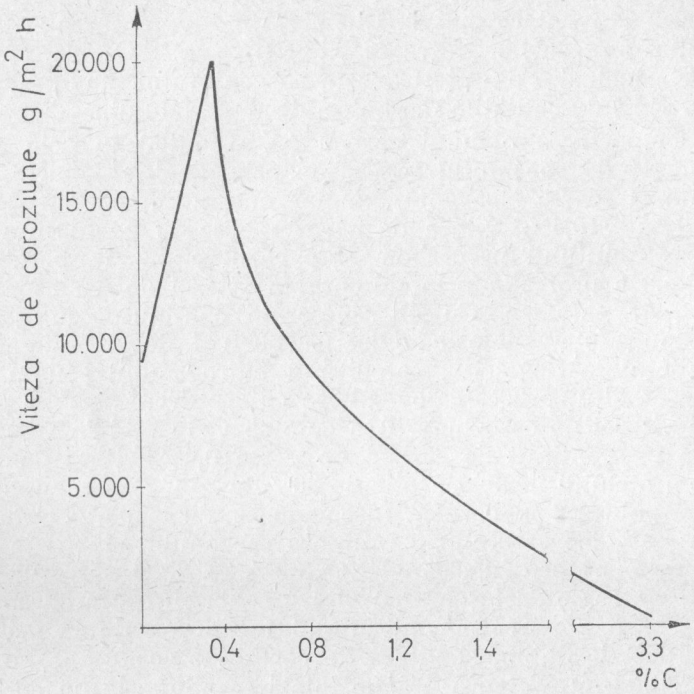

Figura 75

purități, aliaje pe care suprapotențialul la degajarea hidrogenului este mare, adaosul de cupru funcționează în sensul micșorării vitezei de coroziune prin micșorarea intensității de desfășurare a proceselor catodice. Atunci cînd aliajul este foarte aproape de a se pasiva în mediul dat, curentul critic de pasivare nu este mare, adaosul de cupru poate crea noi zone catodice, pe care să se degaje hidrogen în plus față de cazul fără cupru iar oțelul să poată deveni pasiv.

Realizarea pasivării metalului prin mărirea vitezei de desfășurare a procesului de degajare catodică a hidrogenului poate avea loc numai în situațiile în care potențialul de pasivare a metalului respectiv are o valoare mai negativă decît potențialul hidrogenului în condițiile respective. Din acest motiv, oțeluri care nu sînt pasive în H_2SO_4, dar care au tendință spre pasivare, pot fi „ajutate" să devină pasive prin adaosuri

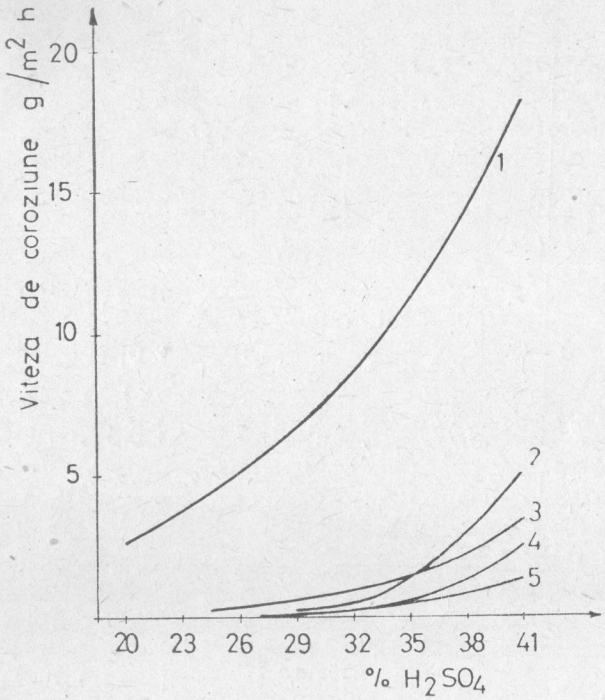

Figura 76

de metale nobile, ca Pt, Pd [56] sau Cu [57]. În figura 76 [2] este redată influența unor asemenea adaosuri în aliaj asupra vitezei de coroziune în H_2SO_4. Curba 1 din figura 76 reprezintă comportarea oțelului 18% Cr, 8% Ni; curba 2 — același oțel, cu adaos de 0,1% Pd; curba 3 — cu adaos de 1,24% Cu; curba 4 — cu adaus de 0,1% Pt; curba 5 — același oțel cu adaus de 0,93% Pd. Durata testelor a fost, în toate cazurile, de 360 ore, la temperatura de 20°C. O și mai pregnantă influență se observă în cazul unui aliaj Fe—Cr, fără adaus de Ni. În figura 77 este prezentată o asemenea situație pentru un aliaj ce conține 27% crom și nu conține nichel. Scăderea vitezei de coroziune a oțelului cu conținut de crom și nichel în 35% H_2SO_4, de exemplu, este de aproximativ 6 ori la adao-

sul de 0,93% paladiu (fig. 76), pe cînd la oțelul ce are numai crom, la adaus de 1% paladiu, în aceeași soluție, scăderea este de aproximativ 650 de ori (fig. 77).

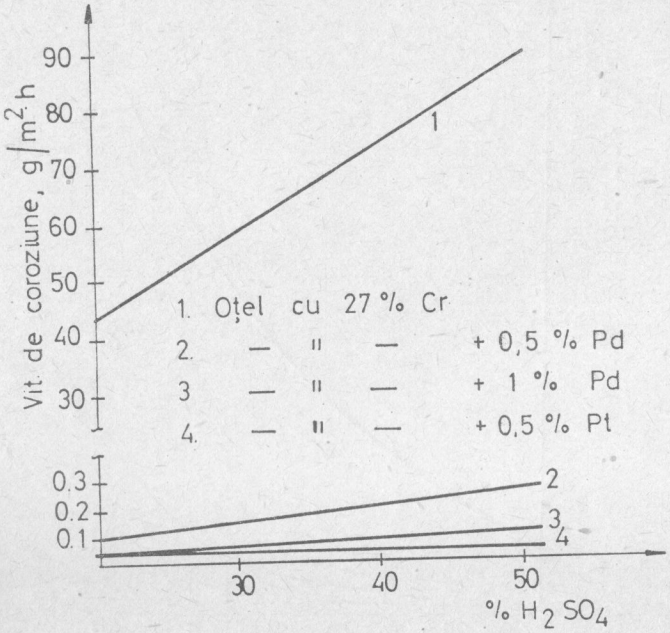

Figura 77

Un asemenea mecanism de pasivare, prin degajare rapidă și intensă a hidrogenului, combinat cu un curent critic mic, explică probabil pasivarea tantalului, a zirconiului, niobiului și molibdenului — care rămîn pasive chiar și în HCl sau H_2SO_4 la fierbere [52]. Acest mecanism este favorizat și de precipitarea pe suprafața metalelor respective a unor straturi subțiri de săruri bazice.

Deosebit de evident devine rolul accelerării procesului catodic în stabilirea stării pasive în cazul titanului. Titanul se poate pasiva ușor chiar și în HCl la rece, astfel că viteza lui de coroziune e mică. La cald însă, de exemplu, în soluție de 10% HCl, are o viteză de coroziune de 115 mm/an (la fierbere). Dacă titanului i se adaogă mici cantități de metale nobile de exemplu, doar 0,1% paladiu sau platină viteza de coroziune în 10% HCl, la fierbere, scade la 2,5 mm/an [58].

Mărirea vitezei reacției procesului catodic în scopul ușurării trecerii metalului de protejat în stare pasivă se poate face și prin aducerea în soluție a unui depolarizant potrivit. De exemplu, în cazul de mai sus, al titanului, în 10% HCl la fierbere, viteza de coroziune scade în prezența a numai 0,02 mol/l, Cu^{2+} sau Fe^{3+} la numai 0,13 mm/an — de la 115 mm/an cît era fără aceste adaosuri [58]. Scăderea vitezei de coroziune în acest caz este de peste 1 000 de ori, mult mai spectaculoasă decît în cazul adaosului în titan a platinei sau paladiului. În acest caz, pe lîngă faptul că reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} are loc la potențial mult mai pozitiv decît reducerea ionului de hidrogen și, deci, poate avea loc cu viteză mai mare și oxidarea ionului feros la feric are loc înaintea ionizării titanului.

Toate situațiile expuse mai sus, pot fi considerate prin efectul acțiunilor intreprinse (acelea de a favoriza deplasarea potențialului spre valori pozitive) în cadrul acestui paragraf al protecției anodice cu catod protector. Evident este vorba mai ales de cazurile în care se creează anume acești „catozi protectori". Poate mai clar apare acest lucru în cazul așa-numit, uneori al „protecției prin cuplare galvanică". De exemplu, dacă se face legătura electrică între o bucată de oțel și platină, atunci printr-un mecanism expus mai sus, oțelul poate deveni pasiv [59]. Asemenea efecte se pot obține și cu alte substanțe (un „electrod" aglomerat din bioxid de mangan, un „electrod" cu bioxid de plumb etc.).

Mecanismul de protecție discutat este interesant și pentru explicarea acțiunii protectoare a unor straturi discontinui de metale mai nobile pe altele mai puțin nobile. De exemplu, straturi de cupru, care au încă pori, pot în anumite condiții conferi protecție oțelului. Dacă părțile descoperite ale oțelului, în pori, sînt suficient de mici, încît curentul de coroziune ce ia naștere între catod, format din stratul de cupru și anod, format din oțel, să fie suficient pentru atingerea densității de curent critice, oțelul (părțile descoperite) devine pasiv. În asemenea cazuri, pasivarea se poate datora și efectelor pur mecanice pe care le au produșii de coroziune prin astuparea porilor, dar în cazul simplu, al legării împreună a unei bucăți din oțel cu una potrivită din cupru, nu mai poate fi vorba de vreo astupare a porilor.

Din mecanismul expus al protecției anodice cu catod protector rezultă multiplele posibilități de aplicare, dar din păcate acest procedeu este rareori tratat cu atenția cuvenită.

4. PROTECȚIA ÎMPOTRIVA COROZIUNII PRIN ACOPERIREA SUPRAFEȚELOR DE PROTEJAT

Acoperirea suprafețelor metalelor pentru a le proteja împotriva coroziunii este un domeniu cu aplicații pe cît de largi pe atît de controversate. Controversa se referă, în primul rînd, și mai ales, la întrebarea la ce se referă un asemenea procedeu de protecție? Pot fi puse alături, din punct de vedere al protecției împotriva coroziunii, acoperirea cu o folie de cauciuc și acoperirea cu vopsea, de exemplu? Un rezervor din oțel, care este acoperit în partea interioară cu plăci din mase plastice sau cu un strat gros din rășini, poate fi considerat ca fiind din oțel protejat sau ca fiind din material plastic, iar oțelul are doar rol de susținere mecanică? Asemenea întrebări sînt normale atîta timp cît se vorbește curent de protecție prin cauciucare sau prin acoperirea cu mase plastice sau chiar de protecție cu chituri sau cărămizi antiacide.

În toate aceste cazuri, în care se folosește un material oarecare pentru izolarea completă a metalului de mediul agresiv, este mai puțin indicat să se vorbească de o protecție a metalului decît de o înlocuire a metalului în construcția utilajului respectiv cu alt material. Rolul metalului rămîne doar de suport mecanic pentru construcția respectivă. Astfel, în cazul unui rezervor pentru stocarea unor soluții diluate de HCl, cauciucarea se face nu pentru protecția oțelului, ci pentru evitarea contactului oțelului cu soluția acidă. Deci, este vorba în fond de un rezervor din cauciuc sprijinit pe oțel, tot așa cum ar putea fi sprijinit pe lemn, beton etc.

Ca urmare, în prezentul paragraf vom cuprinde și pentru motivele discutate mai sus, dar și pentru limitarea volumului materialului, numai acele acoperiri care protejează metalul de bază printr-un proces clar electrochimic.

Pentru sistematizare, se obișnuiește împărțirea acoperirilor pentru protecția împotriva coroziunii în:

— acoperiri metalice,
— acoperiri nemetalice.

4.1. ACOPERIRILE METALICE

După natura metalului acoperitor, acoperirile metalice pot fi anodice sau catodice, față de metalul de bază (acoperit). În cuplul galvanic format din metalul de bază și cel acoperitor, acesta din urmă poate fi anod sau catod, după potențialul pe care-l au cele două metale în mediul respectiv.

În cazul în care metalul acoperitor are în mediul respectiv un potențial mai negativ decît metalul de bază, el se comportă ca un anod de sacrificiu conferind protecție metalului de bază. Mecanismul acestui tip de protecție a fost expus, în prezentul capitol la paragraful 3.2.

În cazul în care metalul acoperitor are, în mediul respectiv, un potențial mai pozitiv decît metalul de bază, el poate conferi protecție metalului de bază, chiar dacă depozitul este poros, printr-un mecanism ca cel prezentat în acest capitol la paragraful 3.4.

Principalele metode prin care un metal este acoperit cu un strat din alt metal sînt:

— cufundarea într-o baie de metal topit,
— galvanizarea
— pulverizarea metalului topit pe suprafața ce urmează a fi acoperită,
— termodifuziunea,
— cementarea

Cufundarea într-o baie de metal topit este procedeul foarte larg răspîndit în cazul zincării și cositoririi. El este de mare productivitate, dar are dezavantajul unui consum mai mare de metal decît procedeul prin galvanizare. Atunci cînd, concomitent cu acoperirea, se urmărește și etanșarea, ca în cazul zincării găleților, de exemplu, procedeul prin scufundare în metal topit este de neînlocuit.

Galvanizarea este cel mai răspîndit procedeu de acoperire cu straturi metalice. Prin galvanizare nu numai că se pot

obține depozite din toate metalele și aliajele uzuale și nobile, dar atît grosimea cît și structura și aspectul exterior al depozitelor pot fi reglate după dorință și necesități.

Pulverizarea unui jet de metal topit, de regulă cu ajutorul aerului comprimat, pe suprafața metalului de protejat, realizează straturi care, uneori, sînt de nerealizat pe alte căi. Astfel, în cazul construcțiilor metalice foarte mari, porți de ecluze sau unele construcții marine, acoperirea cu un strat de metal prin alte metode decît pulverizarea metalului topit este foarte greoaie, dacă nu chiar imposibilă. Deși depozitele obținute prin pulverizare sînt foarte poroase, posibilitatea aplicării lor pe construcții finite le face de neînlocuit. Ulterior, porii pot fi umpluți cu rășini termoplastice sau alte materiale potrivite.

Termodifuziunea se realizează prin punerea în contact, la o temperatură potrivită, a metalului de bază cu pulberea metalului acoperitor sau cu un compus potrivit. Se obțin, astfel mai ales straturi de aliaje ale celor două metale.

Prin cementare se obțin depozite, în special, de metale mai nobile decît metalul de bază. Cufundînd metalul de acoperit într-o soluție ce conține ionii metalului mai nobil în soluția respectivă, metalul de bază se va ioniza pe el reducîndu-se, din soluție, ionii celuilalt metal.

Cîteva dintre straturile metalice, în special cele protectoare pentru oțel, sînt prezentate în cele ce urmează. Modul de realizare a acestor straturi, tehnologiile cele mai potrivite sînt prezentate pe larg în cărțile de specialitate.

Zincul este metalul cu care se acoperă, de departe, cea mai mare suprafață de produse din oțel. Sînt acoperite cu zinc table, conducte pentru apă, și multe alte obiecte uzuale din oțel. Poate că cele mai mari suprafețe acoperite prin cufundare la cald se realizează în cazul zincului, dar acestea nu sînt mai mari decît cele ce se realizează prin galvanizare. Prin cufundare în baie de metal topit sînt zincate în special tablele utilizate la realizarea diverselor învelișuri pentru case, rezervoare etc.; restul produselor zincate se realizează prin galvanizare. Dezavantajul unui consum de zinc mai mare în cazul zincării la cald este parțial compensat de productivitatea mare a procedeului.

Larga utilizare a acoperirilor cu zinc pentru protecția oțelului se datorează bunelor sale calități protectoare. Fiind mai electronegativ decît fierul, în cuplul galvanic ce se formează împreună cu oțelul, zincul va fi anod iar oțelul catod. Ca ur-

mare, zincul se va ioniza iar pe oțel va avea loc un proces de reducere a ionului de hidrogen sau a oxigenului. Mecanismul de protecție este cel arătat în cazul protecției catodice cu anod de sacrificiu. Trebuie subliniat însă că nu se poate imagina un mecanism prea simplist, așa cum a fost arătat pentru cazul general. Dacă pur și simplu zincul s-ar ioniza continuu, fără o polarizare oarecare, la diferența de potențial de aproximativ 0,3 V între zinc și oțel viteza de ionizare ar fi așa de mare, încît straturi de 10÷50 microni (cu cît se lucrează curent) n-ar rezista prea mult timp. Straturi de zinc, cum ar fi cazul tablelor zincate utilizate la acoperișul caselor, rezistă 30—50 ani, în funcție de gradul de impurificare a atmosferei.

Explicația acestei rezistențe constă în modificarea continuă a curbei de polarizare anodică a zincului, deci, concomitent, și a potențialului comun de coroziune a cuplului zinc-oțel. Această explicație devine mai clară utilizînd graficul reprezentat în figura 15. Cu cît procesul de ionizare a zincului se va petrece cu polarizare mai mare, curba va fi mai aplatizată iar viteza de coroziune a zincului, după legarea împreună cu fierul, va fi mai mică. În aceeași măsură și potențialul comun de coroziune, $\Delta\Phi_c$, va fi tot mai pozitiv. La o polarizare mare a procesului de ionizare a zincului s-ar putea ajunge la un potențial atît de pozitiv încît zincul să nu mai ofere protecție oțelului. Ca urmare, în acest caz trebuie să ne imaginăm un adevărat proces de autoreglare a protecției. Zincul se ionizează cu viteză mare, ca urmare a contactului cu oțelul. Prezența însă a unor anioni (ca cel carbonic), a unor cationi (cum ar fi Ca^{2+} sau/și a hidroxidului rezultat ca urmare a desfășurării proceselor catodice) duce la precipitarea unor compuși greu solubili pe suprafața zincului. Cei mai probabili compuși sînt hidroxidul de zinc sau săruri bazice de zinc și calciu. Asemenea straturi pasivatoare pe suprafața zincului modifică și curba de polarizare a procesului de ionizare a zincului sau, pur și simplu, pot duce la pasivarea zincului. Dacă însă zincul este pasiv sau numai dacă potențialul comun de coroziune s-a deplasat spre valori suficient de pozitive încît densitatea de curent este mică, zincul nu mai este menținut în starea de relativă pasivitate și redevine activ. În felul acesta, potențialul comun de coroziune oscilează continuu, astfel ca pentru a asigura protecția oțelului și zincul trebuie să se ionizeze doar atît cît e necesar. Din acest motiv, zincul protejează mai bine oțelul în ape cu conținut de carbonați, dar

numai în apă nu prea caldă. La temperaturi de peste 60°C, zincul devine pasiv, încît oțelul se corodează (în special în puncte) mult mai repede decît neacoperit cu zinc. Astfel, o conductă zincată ce transportă apă caldă, la 50—80°C, se corodează, în puncte, de două ori mai repede decît o conductă din oțel nezincat [4 pag. 209].

Straturile de zinc oferă oțelului o protecție relativ bună atît în apa de mare cît și în atmosferă, dar mai puțin bună în cazul unei atmosfere industriale ce conține bioxid de sulf.

Staniul se utilizează în special pentru acoperirea tablelor din care se confecționează recipienți pentru păstrarea unor produse alimentare. Acoperirile cu staniu se realizează atît prin cufundare la cald, cît și pe cale electrolitică (galvanică). O bună acoperire pe cale electrolitică este recomandabilă, întrucît depozitele obținute sînt mai uniforme și pot fi realizate la grosimi mai mici. Or, cum staniul este un metal destul de scump, iar anual sînt necesare, pe plan mondial, multe milioane de tone de tablă cositorită, posibilitatea obținerii unor depozite subțiri nu poate fi neglijată. Prin cositorire la cald se obțin, de obicei, straturi de 1,5÷3,75 microni iar pe cale electrolitică de 0,75—1,5 microni, ceea ce este suficient în majoritatea utilizărilor. Straturi de 1,5 microni sînt necesare numai în cazul unor medii agresive.

Staniul este catodic față de oțel, avînd potențialul normal de —0,136 V, față de —0,44 V al fierului și nu ar putea să-l protejeze. Datorită faptului însă că ionul Sn^{2+} este complexat de compuși din majoritatea produselor alimentare, staniul devine ușor anodic față de oțel și astfel îl protejează. În prezența unor depolarizanți organici, coroziunea staniului se petrece fără degajare de hidrogen. Cînd stratul de staniu interior al ambalajelor unor produse alimentare este complet corodat, coroziunea fierului are loc cu depolarizare de hidrogen iar ambalajul se bombează. Probabil că ionii Sn^{2+}, care se produc prin coroziunea staniului, inhibă atîta timp cît există, coroziunea fierului în mediul acid, respectiv prin mărirea suprapotențialului hidrogneului, favorizînd astfel reducerea substanțelor organice. În momentul în care nu mai există depozit de staniu, cantitatea de ioni de staniu furnizată fiind insuficientă (cei apăruți anterior sînt complexați), procesul de coroziune a oțelului cu depolarizare de hidrogen poate decurge. Este de asemenea posibil că, prin existența cuplului Sn—Fe, potențialul să fie suficient de negativ încît să favorizeze adsorbția unor substanțe organice potrivite, ceea ce nu mai este

cazul în situația în care staniul este complet corodat. Bombarea ambalajelor în acest caz este asemănătoare cu bombarea produsă prin activitatea unor bacterii, care de asemenea, degajă gaze.

Comportarea acoperirilor cu staniu în diverse medii și pe diverse sorturi de oțel este greu de prevăzut. Astfel, oțeluri cu conținut de S și P sînt protejate mai slab, cunoscut fiind că asemenea oțeluri sînt și neprotejate, mai puțin stabile decît fără aceste elemente. Modul cum influențează adaosul de cupru nu poate fi prevăzut. La aceasta contribuie și complexitatea mediilor în care sînt, de obicei, utilizate acoperirile cu staniu. În acid acetic neaerat, la rece ca și la cald staniul este corodat destul de puțin (15 mg/dm^2·zi), ca și în sucuri de fructe aerate la rece (1÷25 mg/dm^2·zi), dar la fierbere, în sucuri de fructe, viteza de coroziune ajunge și la 250 mg/dm^2·zi.

Aluminiul se depune pe oțel prin cufundare în baie topită, prin metalizare, prin difuziune și pe cale galvanică. Acoperirea prin cufundare se realizează prin menținerea oțelului într-o baie de aluminiu topit (p.t. 658°C) la temperatura de 790—800°C, timp de 40÷50 minute. Adaosul de pînă la 8% fier în topitură se recomandă pentru a ușura acțiunea de solubilizare și formarea de aliaje pe suprafața ce urmează a fi acoperită. În topitură se mai adaugă și siliciu, pentru a întîrzia formarea unui strat de aliaje fragile pe suprafața acoperită. Grosimea uzuală a unor asemenea depozite este de 0,08—0,2 mm.

Depozitele obținute prin cufundare în topitură sînt folosite, mai ales în cazul utilizării oțelului astfel acoperit, la temperaturi moderate. Astfel este cazul suprastructurii unor cuptoare sau alte asemenea utilaje al căror înveliș exterior este izolat termic de părțile foarte calde. Acoperirile cu aluminiu sînt utile și pentru protecția oțelului împotriva coroziunii atmosferice. Rezistența bună a unor asemenea acoperiri și aspectul foarte plăcut nu pot însă concura cu prețul de cost mai scăzut al acoperirilor cu zinc.

Prin metalizare (pulverizarea metalului topit) se depun straturi de aluminiu mai ales pe suprafețe foarte mari a unor utilaje și construcții deja realizate. La asemenea construcții, în apă dulce aluminiul este pasiv și nu oferă oțelului protecție electrochimică. Din acest motiv se depun depozite relativ groase, cărora li se astupă porii cu rășini termoplastice sau alte substanțe potrivite. În apa de mare, dar și în unele ape

dulci care conțin o cantitate mai mare de ioni Cl^- sau SO_4^{2-}, aluminiul este activ și oferă oțelului protecție catodică.

Unii autori consideră că, și din punct de vedere economic, sînt competitive acoperirile cu aluminiu față de cele cu zinc, dar mai ales în atmosferă industrială unde rezistența zincului e mai slabă. Se semnalează că depozite de 0,08 mm grosime de aluminiu, obținute prin metalizare, au rezistat într-o atmosferă industrială timp de 12 ani, în timp ce în aceleași condiții, acoperirea cu zinc nu a rezistat decît 7 ani.

Acoperirea oțelului cu aluminiu prin termodifuziune (calorizare, cum mai este numită) este destul de larg aplicată. În principiu, acoperirea se realizează prin introducerea în spații închise (care să reziste la 900—1 000°C) a piesei ce urmează a fi acoperită, împreună cu un amestec potrivit. Amestecul, care trebuie să acopere piesa cam cu o grosime de 10 cm, este compus din 49% pulbere de aluminiu sau din aliaj Al-Fe ce conține peste 50% Al, 49% un mediu inert ca Al_2O_3, argilă, nisip sau silicagel și, aproximativ, 2% NH_4Cl. Amestecul trebuie bine compactat pe suprafața oțelului. Containerul în care se introduce piesa astfel învelită este prevăzut cu valve ce permit ieșirea gazelor sau — după caz — introducerea de HCl, Cl_2. Mediul inert din amestec are rolul să împiedice, la creșterea temperaturii, topirea aluminiului și prinderea lui într-o masă compactă. Se asigură astfel, pe de o parte, menținerea unei suprafețe mari a aluminiului, iar pe de alta, menținerea unei porozități suficiente a amestecului, caracteristici necesare desfășurării ulterioare a reacțiilor.

Clorura de amoniu din amestec are două scopuri. În primul rînd, prin gazele pe care le dezvoltă la descompunere (N_2, H_2, Cl_2 și HCl) dislocuiește aerul, care este evacuat prin ventile potrivite, și înlătură, astfel, oxidarea aluminiului și a oțelului. Fiecare kilogram de clorură de amoniu dezvoltă cca un metru cub de gaze. În al doilea rînd, HCl și Cl_2 au rol important în procesul de difuziune facilitînd procesul de difuziune a metalului (Al) în metalul de bază. Aluminiul nu are la temperatura de lucru, de 900—1000°C, o tensiune de vapori suficientă pentru a asigura procesului. o viteză suficientă. Clorul sau acidul clorhidric formează însă clorura de aluminiu.

$$2Al+3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3 \text{ sau}$$

$$2Al+6HCl \longrightarrow 2AlCl_3+3H_2,$$

care este volatilă iar apoi formează cu fierul aliajul potrivit, eliberînd clor

$$6AlCl_3+2Fe \longrightarrow 2FeAl_3+9Cl_2 \text{ sau mai general}$$

$$mAlCl_3+nFe \longrightarrow nFemAl+3/2mCl_2.$$

În principiu, nu este necesar să ne imaginăm formarea compusului $FeAl_3$ pentru depunerea aluminiului pe oțel. În general, straturile exterioare sînt alcătuite din aliaje mai bogate în aluminiu, iar cele medii au o compoziție apropiată de $FeAl_3$. Straturile dinspre oțel constau din soluții solide ale aluminiului în oțel, cu conținut scăzînd de aluminiu pe măsura apropierii de oțel.

Procesul de calorizare decurge timp de 4—5 ore la 900—1 000°C. Temperaturi mai joase lungesc timpul de lucru nedorit de mult. La temperaturi mai ridicate, calitățile depozitului de aluminiu sînt necorespunzătoare. În condiții de lucru normale se obțin straturi cu o grosime de 0,3—0,5 mm. (Este vorba de grosimea întregului strat de aliaj, nu de a stratului superficial bogat în aluminiu.)

La temperaturi de sub 800—900°C, asemenea straturi oferă protecție bună oțelului, mai ales în medii gazoase ce conțin compuși ai sulfului. La temperaturi de 900—1 000°C, protecția în timp nu este satisfăcătoare, întrucît aluminiul difuzează în oțel astfel încît stratul exterior ajunge la un conținut sub 8% Al și nu mai este rezistent.

Rezistența oțelului acoperit astfel cu aluminiu crește față de oțelul neacoperit de aproximativ 20 de ori la 800°C, de 10 ori la 850°C și de 7 ori la 950°C.

Depunerea aluminiului prin galvanizare din soluții neapoase (mult discutată în literatura de specialitate) a intrat — se pare — în fază industrială. Dificultățile în realizarea băii, și ale lucrului în absența contactului cu umiditatea din atmosferă limitează aplicațiile. Se semnalează utilizarea unor asemenea băi de galvanizare pentru acoperirea cu o oglindă de aluminiu a suprafeței interioare a farurilor sau a unor elemente de încălzire. Băile sînt pe bază de clorură și hidrură de aluminiu în solvenți organici, cele mai simple — pe bază de bromură de aluminiu în benzen, toluen, xilen etc. [60, 61].

Nichelul se depune pe oțel, de obicei, pe cale galvanică fie direct, fie pe un strat intermediar de cupru. Datorită faptului că nichelul este mai electropozitiv ca fierul și faptului că se pasivează mai ușor, el nu protejează electrochimic oțe-

lul. Din acest motiv, depozitele trebuie să fie puțin poroase. În general, 8—15 microni de nichel sînt suficienți pentru medii neagresive iar pînă la 40 de microni pentru piese expuse în condiții mai grele, de exemplu, în exterior. Nichelul se pătează repede în atmosferă industrială. Din acest motiv trebuie acoperit cu un strat foarte subțire de crom, de numai 0,3—1 micron.

Pentru piese mărunte, în general nesolicitate din punct de vedere al coroziunii (agrafele din sîrmă de oțel, de exemplu) se pot obține depozite prin cementare. Cele mai potrivite băi în acest scop sînt cele pe bază de fosfați și acetați, cînd se obține, de fapt, un depozit constituit dintr-un aliaj de nichel cu 7—9% fosfor.

Plumbul se depune pe oțel, în special prin imersiune în băi de plumb topit sau prin galvanizare. Utilaje mari, ca, de exemplu, interiorul unor rezervoare din industria chimică pot fi acoperite cu plumb „bucată cu bucată" prin topirea pe loc a plumbului, cu flacără oxiacetilenică, sau cu flacără butan-aer peste suprafața bine curățită și încălzită.

În cazul depunerii plumbului prin imersiune la cald, în baie se adaogă și mici cantități de staniu, pentru a ameliora aderența la oțel. Pot fi astfel obținute aliaje plumb-staniu de orice compoziție. Cînd asemenea depozite conțin mult staniu, în jur de 25%, de exemplu se cunosc sub denumirea de „stanare mată".

Depozitele de plumb, și cele de aliaje cu plumb sînt foarte rezistente la coroziune atmosferică, porii depozitului umplîndu-se repede cu produși de coroziune. Asemenea depozite se întrebuințează în mod special pentru protecția tablelor de construcție a rezervoarelor ce vin în contact cu benzina auto.

Cadmiul, deși are un potențial apropiat de cel al fierului, fiind mai pozitiv chiar cu aproximativ 40 mV, poate proteja oțelul în condiții foarte agresive. Astfel, în atmosferă marină, datorită ușoarei tendințe generale de pasivare a fierului, cadmiul protejează electrochimic oțelul. Din acest motiv, aparatura de bord a navelor este, de multe ori, acoperită cu un strat de cadmiu. Depozitele se obțin pe cale galvanică și au un aspect plăcut, lucios argintiu.

Cromul, are un potențial normal cu aproximativ 300 mV mai negativ decît al fierului; după acest criteriu ar trebui să protejeze electrochimic oțelul. Datorită însă foarte pronunțatei tendințe de pasivare a cromului, el devine față de oțel mai electropozitiv. Totuși, datorită puternicei tendințe de pasivare, straturile de crom oferă, în multe situații, protecție fie oțelului direct, fie unor straturi intermediare de nichel sau cupru. În plus, aspectul foarte plăcut al straturilor de crom obținute pe cale galvanică, aspect ce se păstrează pînă la 500°C, îl fac, de multe ori, de neînlocuit.

De fapt, în cazul acoperirilor cu crom, în scop protector, putem deosebi două situații: una în care depunerea cromului se realizează pe cale galvanică (de obicei se urmărește atît protecția, cît și obținerea unui aspect plăcut) și alta în care depozitul de crom se obține prin difuziune în scop protector.

Straturile de crom obținute pe cale galvanică sînt de obicei foarte subțiri, de ordinul 0,3—1 microni, și sînt foarte larg utilizate.

Depunerea cromului prin difuziune se realizează în mod asemănător cu cea a aluminiului. În acest caz, acoperirea se face aproape exclusiv în scop protector, dar și pentru mărirea durității superficiale a unei piese finite.

Mediul potrivit din jurul piesei ce urmează a fi acoperită se realizează fie cu substanțe solide, fie cu substanțe gazoase sau chiar cu topituri.

În urma tratamentului termochimic de difuziune are loc o modificare a compoziției stratului superficial al pieselor în general cu dimensiuni mici (roți dințate, bolțuri etc.), dar și în cazul unor piese mai mari (arbori cotiți etc.). Viteza de difuziune a cromului în oțel depinde de conținutul acestuia în carbon, de temperatura la care are loc procesul și de compoziția mediului. Cromul difuzează spre interiorul piesei concomitent cu difuziunea carbonului spre exterior. Difuziunea carbonului spre exterior se explică prin consumarea acestuia pentru formarea unor carburi de crom foarte stabile. Aceste carburi de crom sînt cele ce conferă duritate foarte mare unor suprafețe astfel tratate. În partea exterioară a stratului, procentul de crom ajunge și pînă la 50%, dar scade spre metal. Din cele expuse mai înainte, rezultă că un conținut în crom al aliajului cu fierul de peste 20—25% este suficient pentru îmbunătățirea rezistenței, chiar și la temperaturi ridicate de lucru de 800÷900°C.

Grosimea stratului pe care pătrunde cromul este de cîteva zeci de microni pînă la cîteva sute, mai ales în funcție de durata de expunere și de temperatura de lucru. Prezența siliciului, a wolframului, a molibdenului accelerează procesul

de difuziune. Nichelul, manganul însă, conținute în oțel, micșorează viteza procesului.

În cazul realizării cromizării în medii solide, piesele se împachetează în amestecuri ce conțin pulbere de crom metalic sau de aliaje fero-crom, oxid de aluminiu sau argilă și clorură de amoniu. La încălzire la 950—1 200°C, prin descompunerea clorurii de amoniu și atacarea cromului de către HCl, se formează clorura cromoasă volatilă. Pentru accelerarea procesului, care durează 8—16 ore, piesele se pot așeza în retorte orizontale, pe la un capăt insuflîndu-se HCl și H_2. Hidrogenul este necesar pentru menținerea atmosferei reducătoare. Clorura cromoasă rezultată reacționează cu fierul formînd clorura ferică volatilă și aliajul fier-crom, $3/2CrCl_2 + Fe \rightarrow FeCl_3 + Cr$ (în aliaj) [4].

Procesul se poate realiza și într-o topitură ce conține 15—20% amestec de clorură cromoasă și cromică, 65—70% clorură de bariu și 15—20% clorură de calciu. Temperatura de lucru este între 1 000°C și 1 150°C.

În multe cazuri, dar mai ales la o funcționare la temperatură ridicată, pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune ar fi necesar un conținut mare de crom în aliaj, de exemplu, 50—60%. Asemenea aliaje au însă proprietăți mecanice necorespunzătoare. Din acest motiv, se recurge la cromizarea suprafeței unor piese finite din oțeluri cu conținut inițial de 20% Cr. Acesta este cazul unor palete de la rotoarele turbinelor cu gaze etc., cînd în stratul superficial se poate ajunge la 50—60% crom.

Și alte acoperiri se pot realiza prin difuziune, dar în special cu Au, Cu, Be, Zn, B, Ti, V, Nb, Ta, Ni, As, Mo, W, Mn, C, Si. Nu se pot realiza asemenea acoperiri cu metale ca Li, Na, K, Sr, Cs, Ag, Mg, Ca, Ba, Cd, Hg, Tl, Pb, Sb și Bi.

În ordinea importanței acoperirilor realizate prin difuziune, după cele cu aluminiu și crom sînt cele cu zinc (șerardizare), cele cu nitruri, carburi și siliciuri.

Nitrurarea și carburizarea se realizează în special în scopul măririi durității suprafețelor pieselor, iar acoperirea cu aliaje de siliciu mai ales în scop protector. Aliajele cu siliciu, realizate superficial prin procedee ca cele descrise mai sus, îmbunătățesc în special rezistența la coroziune în condiții de temperaturi ridicate.

De multe ori, asemenea straturi superficiale se realizează și împreună, ca cele din crom și siliciu, care permit utilizarea

pînă la 1 000°C, sau crom și aluminiu cînd se poate lucra cu piese astfel tratate și la 1 050°C.

Desigur că numărul acoperirilor metalice ce se realizează este mult mai mare, ca de altfel și al aliajelor, dar această problemă nu intră în sfera celor tratate aici. Au fost prezentate succint doar principalele acoperiri metalice realizate în scop de protecție împotriva coroziunii și numai din acest punct de vedere.

4.2. ACOPERIRILE NEMETALICE

Realizate în scopul protecției suprafețelor metalice acoperirile nemetalice se pot împărți în:

— acoperiri cu oxizi sau alți compuși ai metalului de bază,

— acoperiri cu vopsele.

Peliculele de oxizi se obțin pe suprafața metalelor în scopul de a le proteja împotriva coroziunii fie pe cale chimică, fie pe cale electrochimică. Calitățile protectoare ale straturilor de oxizi sînt îmbunătățite, de multe ori, prin impregnare ulterioară cu unsori consistente, rășini, ceară sau alte substanțe potrivite.

Oxidarea metalelor feroase pe cale chimică se realizează prin reacția dintre aliaj și hidroxidul de sodiu la temperaturi potrivite, în prezența unui oxidant corespunzător. Procedeul este cunoscut sub numele de brunare.

După curățirea suprafeței pieselor prin polizare, degresare, decapare etc. acestea se introduc în topituri de hidroxid de sodiu cu conținut de $NaNO_2$ sau MnO_2, în calitate de oxidanți, la temperaturi de 300—350°C. Același rezultat se obține și în soluții concentrate de hidroxid de sodiu, de 800—1 000 gr NaOH/l cu conținut de 100—200 g/l $NaNO_3$ sau 100—200 gr/l MnO_2. Temperatura de lucru în cazul utilizării soluțiilor este de 140—150°C, timpul de menținere în baie de 20—120 minute. Durata oxidării pentru obținerea acelorași efecte este cu atît mai scurtă cu cît conținutul de carbon al oțelului supus oxidării este mai mare.

Pelicula de oxizi ce se obține în urma unui asemenea tratament este uniformă și aderentă, cu o culoare neagră albăstruie, uneori cu ușoare nuanțe spre brun. Culoarea spre brun o au peliculele realizate pe oțeluri cu conținut mărit în

siliciu și pe fontă. Din soluții mai concentrate, peliculele sînt mai mate, iar din cele mai diluate mai lucioase.

În general, astfel de pelicule au grosimi de cîțiva microni și se realizează pe suprafețe cu dimensiuni precise. Ele nu protejează decît în atmosferă relativ uscată. Prin prelucrări suplimentare, cum ar fi impregnarea cu unsori, lacuri sau alte substanțe, se îmbunătățesc proprietățile protectoare ale peliculelor. Rezultate bune dă imersarea pieselor oxidate superficial într-o soluție de 1—2 g/l, Cr_2O_3, sau cîteva minute în ulei fierbinte la 110°C.

Oxidarea superficială a oțelului se poate realiza și pe cale electrochimică, prin tratament anodic. Electrolitul este o soluție de 40% NaOH și se lucrează la 5—10 A/dm², timp de 10—30 minute la temperatură de peste 100°C [62]. Înaintea oxidării descrise mai sus, este recomandabilă tratarea anodică a pieselor, timp de 5 minute, la 5 A/dm² și o temperatură de 40—50°C, într-o soluție de 5% bicromat de potasiu.

Oxidarea superficială a aluminiului, în scop protector și decorativ, este cel mai răspîndit dintre procedeele de oxidare superficială. Obișnuit, în contact cu atmosfera aluminiul se acoperă cu o peliculă de oxid de sub un micron, care-i conferă oarecare stabilitate, dar foarte redusă. Folosirea altor metode de protecție în cazul aluminiului, ca, de exemplu, acoperirea cu vopsele este dificilă datorită slabei aderențe a vopselelor. Realizarea unui strat de oxid mai gros pe suprafața aluminiului are scop fie să îmbunătățească aderența vopselelor, fie să ofere protecție ca atare. În plus, straturile de oxid de aluminiu pe aluminiu se pot impregna cu ceară sau rășini pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune sau se pot colora, obținîndu-se efecte decorative deosebite.

Pe cale chimică, prin tratarea timp de 10 minute într-o soluție ce conține 20 g/l cromat de sodiu, 60 g/l, carbonat de sodiu și 1,5 g/l hidroxid de sodiu la 85°C, se pot obține pelicule de 2—10 microni. Asemenea pelicule subțiri se utilizează, mai ales, ca substrat pentru îmbunătățirea aderenței vopselelor.

Pe cale electrolitică se pot obține pe suprafața aluminiului pelicule de oxid de pînă la cîteva sute de microni. Asemenea pelicule groase, realizate pe table subțiri din aluminiu, după o impregnare potrivită se utilizează la fabricarea condensatoarelor electrolitice. În scopuri protectoare și decorative se realizează, de obicei, pelicule de grosimi între 30 și 50 de microni.

Există foarte multe rețete de electroliți și de lucru pentru oxidarea electrochimică a aluminiului [62]. Cea mai folosită și cea mai simplă baie este pe bază de H_2SO_4. De exemplu, o soluție de 10—20% H_2SO_4, la temperatură de 15—30°C, este cea mai des recomandată. La tensiuni de 12—15 volți se realizează densități de curent variabile, de la cîțiva amperi pe decimetrul pătrat, la început, pînă la cîteva sute de miliamperi spre sfîrșit, cînd pelicula de oxid este groasă.

În cazul în care se lucrează cu tensiune continuă, în soluție de acid sulfuric, catodul este confecționat din plumb și pe anod se obțin pelicule mai puțin poroase. Dacă se lucrează cu tensiune alternativă, la ambii poli se suspendă piese ce urmează a fi oxidate, dar se obțin pelicule foarte poroase.

Pretențiile asupra purității aluminiului supus oxidării anodice sînt foarte mari în cazul în care se urmărește obținerea unor pelicule de oxid groase și cu proprietăți deosebite [63].

Oxidul superficial astfel obținut pe suprafața aluminiului are și avantajul că se poate vopsi direct cu multe substanțe organice, obținîndu-se suprafețe cu aspect foarte plăcut.

Procedeul de oxidare superficială a aluminiului se cunoaște și sub denumirea de „eloxare".

Pot fi oxidate superficial și pe cale chimică, dar în special electrochimică, și alte metale și aliaje în scopul îmbunătățirii proprietăților suprafețelor lor. În general, prin oxidare electrochimică se obțin pelicule mai compacte și mai aderente. Se practică oxidarea superficială în special pentru magneziu, cupru, zinc, cadmiu, argint și aliajele lor [62].

Fosfatarea superficială a oțelului, zincului, cadmiului, aluminiului și a unor aliaje ale lor se realizează ca și oxidarea, atît cu scop protector cît și cu scop decorativ. Calitățile protectoare ale straturilor superficiale de fosfați nu sînt deosebite, dar prin tratament ulterior cu unsori sau uleiuri, sau prin vopsire, ele pot fi îmbunătățite. În scop decorativ, sînt folosite fie ca atare, fie în calitate de suport de adeziune pentru vopsele. Straturile dure de fosfați se realizează, de multe ori, pe piese supuse frecării, cum ar fi cilindri, segmenți și fusurile arborilor de la motoare, cărora, pe lîngă duritate, le conferă și bune proprietăți de ungere.

Ca și oxidarea, și fosfatarea se realizează fie pe cale chimică, fie pe cale electrochimică. În soluțiile utilizate pentru fosfatarea

pe cale chimică este obligatorie existența a cel puțin următoarelor substanțe:

— un compus agresiv, care prin atacul suprafeței respective să facă posibilă apariția ionilor metalului de bază;

— un compus care să furnizeze ioni de fosfat;

— unul sau mai mulți compuși care să furnizeze cationi capabili să precipite sub formă de fosfați micști cu cationii metalului de bază;

— unul sau mai multe adaosuri acceleratoare.

De cele mai multe ori, compusul, care este agresiv și care furnizează ionii de fosfat, este unul și același și anume acidul fosforic, cu sau fără agenți de accelerare. Drept accelerători se utilizează substanțe oxidante ca NO_3^-, ClO_3^- etc. sau cationi ai metalelor mai nobile decît metalul de bază (în general Cu^{2+}). Utilizarea azotaților este avantajoasă, deoarece, pe lîngă scurtarea duratei, duce și la oxidarea ionului feros din soluție, la feric, care precipită sub formă de fosfat feric și se depune purificînd baia. Înlăturarea în acest fel a ionului feros din baie realizează creșterea agresivității băii și posibilitatea continuării folosirii sale timp mai îndelungat. Desigur, este vorba de îndepărtarea ionilor care nu au reușit să fie prinși sub formă de precipitat pe suprafața piesei.

Drept compuși care să furnizeze alți cationi, de obicei, se folosesc fosfații de mangan și cei de zinc. Procedeul de fosfatare a suprafețelor se mai cunoaște și sub denumirea de bonderizare sau parkerizare.

Cromatarea, realizarea unui strat de cromat a metalului pe suprafață, în special în scop protector, este un procedeu uzual, mai ales pentru zinc, aluminiu, magneziu, cadmiu, cupru și unele aliaje ale lor.

Stratul de cromat insolubil se realizează prin atacul rapid superficial al metalului, urmat de precipitarea ionilor rezultați sub formă de cromați bazici, insolubili. Cromații insolubili astfel formați mențin continuu la suprafața metalului o concentrație suficientă de cromat pentru ca acesta să poată funcționa în calitate de inhibitor al procesului de coroziune.

Cromatarea zincului se realizează la toate piesele zincate pe cale galvanică imediat după scoaterea din baia de depunere și spălare. Cea mai uzuală baie de cromatare în acest caz este cea care conține în jur de 180 g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ și 10 g/l H_2SO_4. Temperatura de lucru este în jur de 20°C, iar durata de menținere în jur de 5—10 secunde. Băile pe bază de anhidridă cromică (în jur de 100—150 g/l) și acid azotic sau sulfuric (cîteva grame pe litru) sînt mai scumpe și dau rezultate la fel cu cele pe bază de bicromat. După cromatare, suprafața piesei zincate este lucioasă, argintie, cu ușoare nuanțe albăstrui, ceea ce-i conferă și un aspect plăcut.

Cromatarea aluminiului se poate face în soluții cu aceiași componenți ca în cazul zincului, dar mult mai diluate. Anhidrida cromică sau bicromatul sînt în concentrații sub 10 g/l, acizii sînt înlocuiți, uneori, cu 1 g/l NaF. Straturile astfel obținute au aspect argintiu foarte frumos.

În cazul cuprului și alamei, în baie se introduce și NaCl pentru a-i mări agresivitatea. Rezultate bune, în acest caz, se obțin cu o baie ce conține 130—180 g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 5—10 g/l NaCl, 5—10 g/l H_2SO_4 și 50—100 g/l Na_2SO_4. La temperatura de 20°C, durata de menținere a piesei în baie este de 5—15 secunde [64]. Atacul asupra cuprului și aliajelor se rezumă la aproximativ 1 g/m² de suprafață. După tratament, piesele se spală în apă, de preferință apă caldă de 50—60°C și apoi se usucă la aer. Nu este indicată spălarea sau uscarea la temperaturi de peste 60°C. Tratamentul cu apă caldă este util și pentru compactizarea filmului.

Vopsirea suprafețelor metalice, în scopul de a le proteja împotriva coroziunii, ocupă între procedeele de protecție un loc aparte. Aceasta se referă atît la foarte larga utilizare a procedeului în scopuri protectoare sau decorative (sau în fine și protectoare și decorative concomitent), cît și la mult controversatul mecansim de protecție.

Vopselele sînt sisteme potrivit alcătuite, care se aplică pe obiectul metalic cu pensula, prin stropire, prin cufundare etc. și care, prin așa-numitul „proces de uscare", formează pelicule relativ insensibile la atingere. Pe lîngă o aderență mai mult sau mai puțin pronunțată la metal și o oarecare rezistență mecanică, multe dintre asemenea pelicule prezintă și proprietăți anticorozive remarcabile.

Modul de „alcătuire" a sistemului, modul de aplicare și de pregătire a suprafeței metalice pentru aplicarea vopselei sînt factorii hotărîtori pentru definirea calităților protectoare ale vopselelor. Pregătirea suprafețelor și aplicarea vopselei au, întotdeauna, și cea mai mare pondere în stabilirea costului vopsirii. De multe ori, prețul acestor operații este de cinci ori mai mare decît al vopselei propriu-zise, dar în mod obișnuit este cca de două ori mai mare [4].

Vopselele sînt aplicate, în primul rînd, la protecția structurilor din oțel și, de aceea, în acest subcapitol, ne vom ocu-

pa, în primul rînd, de mecanismul de protecție cu vopsele a oțelului.

Vopselele sînt formate, în special, dintr-o substanță peliculogenă, un solvent potrivit și un pigment. De multe ori, se adaugă și alte substanțe, numite uneori și „catalizatori", în scopul de a accelera polimerizarea substanței peliculogene sau a asigura luciu peliculei „uscate".

Cu substanțe peliculogene se utilizează rășini naturale sau sintetice, asfalte și bitumuri, derivați ai celulozei și cauciucului, ulei de in, ulei de tung etc.

Solvenții folosiți sînt specifici rășinii utilizate: benzen, xilen, toluen, alcooli, acetonă, fracțiuni din petrol etc.

Ca pigmenți se utilizează mai ales oxizi metalici, metale în stare fin dispersată, alți compuși anorganici. Oxizii cu largă aplicabilitate sînt Pb_3O_4, ZnO, TiO_2, oxizii de fier etc. iar dintre metale, sub formă fin dispersată se utilizează, mai ales, zincul și aluminiul.

În calitate de așa-numiți „catalizatori" se folosesc, în special, săpunuri pe bază de plumb, mangan, cobalt etc.

Referitor la mecanismul de protecție împotriva coroziunii cu ajutorul vopselelor, diversitatea părerilor este probabil alimentată și de diversitatea mecanismelor probabile, dat fiind și diversitatea mare a pigmenților. Astfel, în unele cazuri, săpunul ce se formează prin interacțiunea pigmentului cu ceilalți componenți ai peliculei prezintă proprietăți hidrofobe remarcabile. Pigmenții cu caracter bazic pot reacționa cu componenții acizi sau saponificabili ai vopselei și forma săpunuri. Acesta este cazul, de exemplu, al peliculei pe bază de ulei de in — miniu de plumb. Formarea acestor săpunuri mărește caracterul hidrofob al peliculei sau împiedică sedimentarea pigmentului, cum e cazul oleatului de zinc. În alte cazuri, ca, de exemplu, cel al benzoatului de zinc, săpunul contribuie la formarea luciului peliculei.

Săpunurilor li se mai atribuie o importanță deosebită și prin contribuția pe care o au la stabilirea sarcinei particulei de pigment față de apă, fapt hotărîtor, după cum se va vedea în explicarea unuia dintre mecanismele de protecție. Înconjurată cu un strat de săpun particula de pigment, are, în toate cazurile, o încărcare negativă față de apă și chiar față de soluțiile diluate de electrolit.

În cazul unor pigmenți, cum ar fi pulberea de aluminiu sau cea de zinc, poate fi imaginat un mecanism de protecție ca cel descris în cazul protecției catodice cu anod de sacrifi-

ciu, dar mecanismul poate fi admis doar în cazuri foarte particulare.

În alte cazuri, cum sînt pigmenții cu caracter oxidant (Pb_3O_4, $PbCrO_4$, $ZnCrO_4$, $BaCrO_4$ etc.), efectul de protecție se încearcă a fi explicat prin atribuirea unui rol de inhibitori anodici acestor pigmenți. Astfel, în cazul miniului, Pb_3O_4, se admite că ionul inhibitor este PbO_4^{4-}, care se poate reduce cu o viteză suficientă pentru a pasiva oțelul. Aceasta cu atît mai mult, cu cît în condițiile în care suprafața oțelului este acoperită, curentul critic este foarte mic. Și alți compuși ai plumbului cu oxigenul au proprietăți protectoare față de oțel. Din acest punct de vedere, miniul este însă cu mult superior.

În cazul cromatului de zinc, pigment care conferă peliculei calități protectoare de asemenea remarcabile, ionul inhibitor poate fi CrO_4^{2-}. Solubilitatea cromatului de zinc este în jur de $10^{-3} \cdot mol \cdot l^{-1}$, adică furnizează ionul CrO_4^{2-} la concentrații uzuale pentru a putea fi considerat inhibitor pentru oțel. Cromatul de plumb are o solubilitate mult mai mică, $1{,}4 \cdot 10^{-8} \cdot mol \cdot l^{-1}$, ceea ce poate explica lipsa caracterului protector a unor pelicule pe baza acestui compus, prin lipsa unei cantități suficiente de ion $Cr_2O_4^{2-}$. Formulele comerciale de cromat de plumb conțin, de multe ori, adaosuri de oxizi, ca impurități sau introduse intenționat pentru a conferi calități protectoare unor vopsele pe bază de cromat de plumb.

Acești pigmenți, cărora li se atribuie rol de inhibitori, este evident că nu pot fi utilizați cu rezultate bune în cazurile în care trecerea oțelului în stare pasivă este îngreunată prin mărirea densității de curent critice. Astfel este cazul apei de mare sau cazul în care pigmentul, cum ar fi cromatul de zinc, conține cloruri sau chiar sulfați solubili.

În cazul cromatului de zinc uleiului de in îi este preferabilă, în calitate de substanță peliculogenă, o rășină alchidică; miniul de plumb poate fi utilizat cu orice substanță peliculogenă.

O altă serie de pigmenți prezintă un foarte bun efect de protecție contra radiațiilor luminoase. În cazul pulberei de mică, aluminiu etc. efectul se datorește bunei capacități de reflexie, pe cînd la pigmenți ca TiO_2, ZnO, $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$, litopon etc., indicilor mari de refracție. În ambele cazuri, pătrunderea radiației luminoase prin peliculă este împiedicată.

Cu toate aceste explicații, mai mult sau mai puțin particulare, ca și apelînd la ideea unei izolări a metalului față de

mediu cu ajutorul peliculei, nu se poate generaliza un mecanism de protecție. Experiențe simple pot demonstra că pelicula de vopsea prezintă pori și capilare mai mult sau mai puțin dezvoltate și că este permeabilă pentru lichide. Această structură poros-capilară se datorește atît evaporării solventului în timpul uscării, cît și urmelor de praf depuse în această perioadă. Evaporarea solventului face imposibilă obținerea de pelicule etanșe, chiar și atunci cînd sînt depuse mai multe straturi succesive.

În afară de aceasta, toate materialele peliculogene au însușirea de a absorbi cantități uneori mari de apă, ceea ce exclude un mecanism de protecție prin izolare. Astfel, o peliculă de vopsea pe bază de miniu-ulei de in prezintă după o zi de cufundare în apă o creștere în greutate de 0,56%, după 6 zile — 1,3% iar după 16 zile — 2,6%. O peliculă pe bază de ulei de in și oxid roșu de fier, după o zi de menținere în apă crește în greutate cu 5,1%, după 6 zile cu 15,2%, iar după 16 zile cu 24,8%.

Cu toată permeabilitatea ridicată față de apă și a valorilor mari ale capacității de absorbție pentru apă, multe vopsele prezintă proprietăți anticorozive remarcabile. Această comportare duce la ideea că suprafața de separare dintre metalul de bază și pelicula de vopsea posedă proprietăți suplimentare de protecție și o comportare diferită de masa propriu-zisă a peliculei.

Rolul deosebit de important în mecanismul de protecție al acestei suprafețe de separare, denumită „strat aderent", se poate dovedi prin rezistența mult mai mare pe care o opune la trecerea ionilor o peliculă pe suprafața oțelului, față de o peliculă detașată de pe suportul de oțel.

Experimental este greu de obținut pelicule perfect intacte, detașate de pe suport. Ele pot fi realizate numai aplicîndu-le pe un suport, de exemplu, pe celofan. Acest lucru nu prezintă nici un inconvenient, dacă în prealabil se poate dovedi că celofanul nu opune nici o rezistență trecerii ionilor sau vre-o altă influență.

Experiențele pot fi efectuate cu ajutorul aparatului din figura 78, format din două vase cilindrice din sticlă, umplute cu un electrolit adecvat (de exemplu apă de robinet). Garnituri corespunzătoare permit fixarea la capete a unor electrozi iar la mijloc a unei folii de celofan, cu sau fără peliculă de vopsea. Scurtcircuitînd cei doi electrozi, printr-un galvanometru și un reostat potrivit, se urmărește variația în timp a curentului debitat de elementul galvanic astfel format.

Se poate ușor arăta că variația curentului în timp, în cazul elementului: oțel lucios/apă de robinet/argint este identică cu curba elementului: oțel lucios/apă de robinet/celofan/apă de robinet/argint și, prin urmare, am dovedit că celofanul nu opune vreo rezistență la trecerea ionilor.

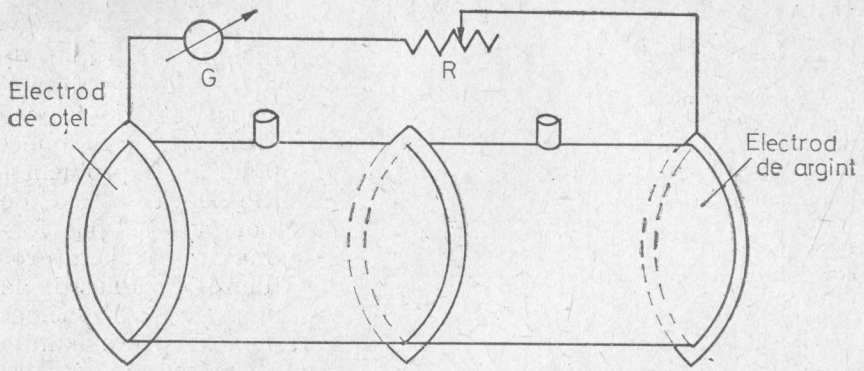

Figura 78

Pe de altă parte se poate arăta, cu ajutorul aceluiași dispozitiv experimental, că sediul protecției contra coroziunii este stratul aderent. În toate cazurile, trecerea ionilor printr-o peliculă intactă, puternic aderentă pe oțel este mult mai mică decît printr-o peliculă identică, introdusă însă în circuit sub formă de membrană de-sine-stătătoare (pe celofan).

Figura 79 reprezintă curba densitatea de curent-timp pe durata a 12 zile de încercare, în cazul unei pelicule ulei de in-miniu de plumb. Curba *A* corespunde peliculei aderente pe metal, iar curba *B* peliculei pe celofan.

După cum se vede din figură, curba *A*, corespunzînd oțelului acoperit cu peliculă, se desfășoară fără creștere, în apropierea limitei de sensibilitate a galvanometrului. În schimb, curba *B*, corespunzînd peliculei pe celofan, prezintă o tendință marcată de creștere, din care se poate constata o scădere treptată a acțiunii de protecție a peliculei, cauzată de îmbibare, degradare etc. Pelicula devine așadar, treptat, din ce în ce mai permeabilă pentru ioni și apă în cazul în care este detașată de pe oțel, în timp ce oțelul acoperit cu pelicula

de vopsea prezintă o rezistență constantă și foarte mare la trecerea ionilor.

Despre natura stratului aderent există diverse păreri. Astfel se poate admite că, la suprafața de contact peliculă/oțel ia naștere o combinație chimică, de exemplu, un săpun de fier, care prezintă o capacitate de izolare deosebit de bună. Este însă problematic dacă astfel de compuși se pot forma în cazul tuturor lianților folosiți la vopsele. De asemenea se poate admite formarea, în stratul aderent, a unei pelicule pasivizatoare. În cazul unor pigmenți cu proprietăți oxidante, de exemplu, Pb_3O_4, $ZnCrO_4$, $BaCrO_4$ etc., această peliculă poate fi continuu regenerată, astfel că eventuale neetanșeități se vor închide din nou ca urmare a acțiunii acestor pigmenți în calitate de inhibitori anodici.

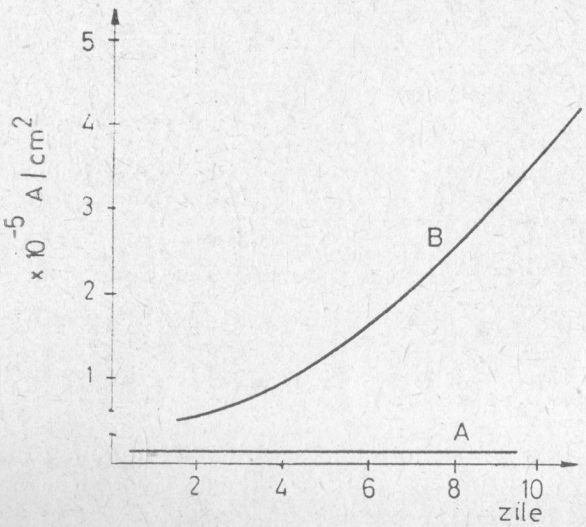

Figura 79

Cea mai verosimilă ipoteză, care explică formarea stratului aderent la toate tipurile de vopsele este aceea care admite că moleculele liantului în imediata apropiere a suprafeței oțelului, datorită forțelor de adsorbție sînt orientate și deosebit de dense. Această adsorbție și orientare a moleculelor are loc în faza în care vopseaua este fluidă și moleculele încă foarte mobile. În cazul soluțiilor apoase, este binecunoscut faptul că astfel de straturi de adsorbție pe suprafața electrodului se caracterizează printr-o mare rezistență ohmică și un puternic efect de frînare asupra proceselor de electrod, așa cum este cazul inhibitorilor de adsorbție, de exemplu.

Această ultimă ipoteză nu exclude însă, în multe cazuri, și formarea de combinații chimice sau efecte de pasivizare. Indiferent de natura stratului aderent, apare cert faptul, că deși foarte subțire, el joacă rolul hotărîtor în protecția contra

coroziunii a metalului de bază. De aceea pregătirea suprafeței metalului, înainte de vopsire, prezintă o importanță deosebită. Numai pe o suprafață curată, în primul rînd, lipsită de rugină, există condiții prielnice pentru formarea stratului aderent.

Cu tot rolul hotărîtor al stratului aderent, grosimea și proprietățile peliculei propriu-zise de vopsea nu sînt indiferente pentru protecție contra coroziunii. Stratul aderent, subțire trebuie protejat de deteriorările de natură mecanică. Acest deziderat poate fi realizat numai printr-o peliculă de vopsea suficient de groasă și rezistentă chimic și mecanic, în primul rînd stabilă față de îmbibarea cu apă. Structura și porozitatea stratului de vopsea au și ele un rol hotărîtor în creerea cadrului adecvat pentru funcționarea stratului aderent.

În figura 80 este prezentată structura posibilă a unei pelicule de vopsea pe suprafața oțelului. Curentul electric al elementelor locale alege calea de minimă rezistență prin porii stratului aderent, capilarele și canalele peliculei propriu-zise, umplute cu soluție de electrolit. Cu cît mai mare va fi rezistența ohmică a peliculei, cu atît mai mică va fi intensitatea curentului elementelor locale, deci viteza de coroziune a oțelului.

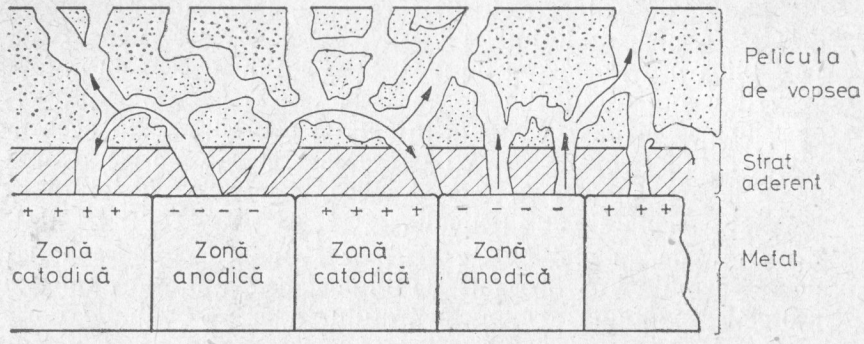

Figura 80

Pelicula de vopsea este sediul unor fenomene electroosmotice, ce joacă un rol deosebit de important în mecanismul de protecție contra coroziunii.

Experimental se poate arăta că stratul aderent nu este un strat compact, ci poros, asemănător unei diafragme. Pe de

altă parte, în stratul aderent acționează cîmpuri electrice considerabile, care pot ajunge la sute de v/cm, date fiind distanțele mici dintre electrozii microelementelor de pe suprafața oțelului. Prin aceasta sînt create însă toate premisele pentru o curgere electroosmotică a apei în vecinătatea stratului aderent. În funcție de sensul și intensitatea lui, acest transport de apă poate avea urmări profunde asupra protecției contra coroziunii. Dacă pelicula de vopsea este încărcată negativ, și de obicei acesta este cazul, atunci curgerea electroosmotică a apei are loc de la zonele anodice la cele catodice, adică în același sens cu sensul curentului electric. Aceasta are drept urmare o deshidratare continuă a zonelor anodice, provocînd astfel o puternică frînare a procesului de dizolvare a metalului. Dacă sistemul capilar al peliculei este suficient de permeabil în raport cu intensitatea curgerii electroosmotice a apei, atunci apa se îndepărtează din peliculă fără să provoace vreun fenomen perturbant. În caz contrar, ea se acumulează în zonele catodice și formează umflături. Aceste umflături sînt umplute cu apă și H_2 rezultat din descărcarea pe aceleași zone a ionului de hidrogen. Această formare specifică de umflături este bine cunoscută în practică. Dacă pelicula este zgîriată pînă la suportul de oțel și apoi introdusă în apă, se constată formarea unor asemenea umflături în imediata vecinătate a zgîrieturii, care apoi, la o cufundare prelungită în apă, se întind și la pelicula sănătoasă. Fenomenul se explică prin formarea unui element local, în care suprafața dezvelită a oțelului funcționează ca anod față de suprafața oțelului acoperită de pelicula intactă și aderentă. Prin aceasta sînt create premisele pentru curgerea electroosmotică a apei de la zonele anodice la cele catodice, adică din zgîrietură în imediata vecinătate sub peliculă.

Din cele de mai sus se vede că structura capilară a peliculei are un rol deosebit de important în mecanismul de protecție, pe lîngă structura stratului aderent. Este de dorit ca pelicula de vopsea să prezinte un sistem capilar cu următoarele caracteristici:

— să posede o încărcare negativă a pereților față de apă sau soluții de electroliți, deoarece numai în acest caz are loc dezhidratarea electroosmotică a zonelor anodice;

— sistemul capilar să fie suficient de permeabil pentru a lăsa să curgă în afară cantitatea de apă ce curge electro-

osmotic spre zonele catodice și să se degaje hidrogenul pe aceste zone.

Prima condiție pare să fie îndeplinită în mod natural, datorită faptului că granulele de pigment, chiar și cele cu încărcare pozitivă ca Pb_3O_4 sau ZnO sînt înconjurate cu o peliculă subțire de săpun, care le asigură o încărcare negativă. Îndeplinirea celei de a doua condiții este mult mai dificilă, deoarece este greu de precizat și noțiunea de „suficient de permeabil". La o peliculă de vopsea, care se îmbibă puțin cu apă, de exemplu, cazul unei pelicule de clorcauciuc, cantitatea de apă care curge electroosmotic este atît de mică, încît e suficient un sistem capilar mult mai puțin permeabil decît, de exemplu, în cazul unei pelicule de ulei de in—ZnO, care absoarbe cîteodată peste 100% greutate apă și unde cantitatea de apă ce curge electroosmotic este incomparabil mai mare. Dovada necesității asigurării „respirației" peliculei este făcută și prin faptul că vopselele nu rezistă pe structuri metalice îngropate, sau care sînt continuu în apă. În apă, de exemplu, cele mai bune vopsele rezistă maximum un an. În acest caz se utilizează rășini speciale, etanșe și foarte aderente, iar pentru structurile îngropate sînt foarte bune acoperirile din bitum, la fel de etanșe. O dovadă și mai clară a necesității asigurării unei „respirații" suficiente a stratului aderent prin porii peliculei o constituie și constatarea experimentală că, de multe ori vopselele realizate cu amestecuri de pigmenți nu dau satisfacție. Astfel, o peliculă de vopsea pe bază de ulei de in-miniu de plumb prezintă calități protectoare foarte bune, iar o peliculă pe bază de oxid de zinc-ulei de in, calități destul de bune. Dacă cei doi pigmenți se amestecă, se obține o peliculă care se degradează foarte repede. Explicația constă în faptul că oxidul de zinc conferă peliculei caracter puternic absorbant pentru apă, iar miniul de plumb, prin săpunurile ce le formează, astupă porii peliculei și nu permite îndepărtarea apei prin mecanismul amintit.

Ca încheiere, trebuie din nou subliniată complexitatea mecanismului de protecție prin pelicule de vopsea, care pune o serie de condiții pentru o bună protecție. Astfel este de dorit ca pigmentul utilizat să provoace pasivizarea metalului de bază, să protejeze pelicula contra radiațiilor luminoase, să formeze săpunuri hidrofobe etc. Pelicula de vopsea trebuie

să se îmbibe cît mai puțin cu apă, să prezinte o încărcare negativă față de apă sau soluții de electrolit, să prezinte un sistem capilar cît mai redus, ca să opună o rezistență ohmică cît mai mare la funcționarea elementelor locale de pe suprafața metalului, totuși suficient de afînat pentru ca să permită scurgerea spre exterior a apei transportată electroosmotic.

Capitolul IV

ALIAJE FEROASE REZISTENTE LA COROZIUNE

Numărul aliajelor utilizate astăzi este de cîteva zeci de mii. Dintre acestea, foarte multe sînt special alcătuite pentru a li se conferi rezistență la coroziune în diverse medii și condiții de lucru.

Am ales, pentru o succintă prezentare, aliajele pe bază de fier. Desigur, nici tratarea acestora nu poate fi făcută, aici, exhaustiv, ci la nivel cît mai apropiat de cel al restului capitolelor.

Dacă am încerca să stabilim, comparativ cu rezistența fierului, o clasificare a rezistenței la coroziune a cîtorva metale am constata o comportare a fierului la prima vedere cel puțin ciudată. Astfel, în majoritatea condițiilor naturale, fierul este mai puțin rezistent la coroziune decît multe metale, chiar mai electronegative, cum sînt: zincul, cromul, aluminiul etc. Explicația acestei comportări deosebite trebuie căutată, cel puțin în linii mari, în următoarele:

1. O tendință spre pasivare relativ slabă a fierului în comparație cu cromul și chiar cu aluminiul. Aceasta este, dealtfel, baza utilizării aliajelor, în special cele cu crom, cum s-a mai arătat în capitolul anterior.

2. Un suprapotențial la degajarea hidrogenului și la reducerea oxigenului pe fier și oxizii săi relativ mic, în orice caz mai mic decît pe zinc, de exemplu. Aceasta face ca viteza de coroziune a fierului în ape naturale, de exemplu, să

fie relativ mare, cu toate că *p*H-ul este în jur de 7. În ape curgătoare, unde accesul oxigenului este relativ bun, suprapotențialul mic la reducerea oxigenului capătă importanță mare în stabilirea vitezei de coroziune.

3. Proprietățile slabe protectoare ale produșilor de coroziune ai fierului, hidroxizi și oxizi hidratați, datorită în special slabei lor aderențe la metal.

4. Existența în toate cazurile practice a unor impurități catodice ca grafit sau cementită are un rol hotărîtor în stabilitatea la coroziune a aliajelor pe bază de fier.

5. Acțiunea depolarizantă asupra procesului catodic al ionilor ferici formați prin oxidarea ionilor feroși cu oxigenul. Ionii feroși, rezultați ca urmare a desfășurării procesului de coroziune pot fi oxidați la ioni ferici cu oxigenul conform reacției: $Fe^{2+} + 1/2\,O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$. Cum reducerea ionului feric la feros are loc la un potențial suficient de pozitiv, ionul feric poate fi depolarizant catodic conform reacției: $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$.

Desigur că, această comparație a fierului cu alte metale din punct de vedere al comportării la coroziune este foarte relativă și are oarecare valoare numai în condiții naturale moderate. În alte condiții, rezistența aliajelor fierului (în special) poate fi mult mai mare. Este suficient să comparăm, spre exemplu, comportarea în HNO_3 cu zincul sau în soluții alcaline cu aluminiul sau zincul etc.

În aceste condiții, este de mare importanță alcătuirea unor aliaje ale fierului ca cel mai uzual metal, rezistente la coroziune.

În ultimă analiză, după cum rezultă și din capitolele anterioare, trei sînt situațiile în care un metal sau aliaj este rezistent la coroziune:

a) Cazul în care un metal este termodinamic stabil, ca urmare a unui potențial pozitiv. După cum am văzut, acesta nu este cazul fierului.

b) Cazul în care metalul sau aliajul este adus în stare pasivă. Aceasta este situația majorității aliajelor pe bază de fier utilizate în practică și în special a aliajelor fier-crom. Desigur că într-o discuție mai generală aici intră și alte procedee, cum ar fi tratarea mediului pentru a mări tendința de pasivare a metalului etc.

c) Cazul în care metalul sau aliajul este acoperit cu un strat corespunzător. Stratul respectiv poate fi format anterior sau chiar în timpul procesului de coroziune.

După cum rezultă și din titlul capitolului, aici ne vom ocupa de situații cuprinse în subpunctul b.

1. CLASIFICAREA ALIAJELOR FEROASE REZISTENTE LA COROZIUNE ȘI PRINCIPALII CONSTITUIENȚI STRUCTURALI

Clasificarea aliajelor feroase rezistente la coroziune se face cel mai adesea după:

— compoziție, sau după

— structură și felul transformărilor la tratament termic.

După compoziție se utilizează următoarea clasificare:

a) **Aliaje binare**

1. Fe-Cr — oțeluri și fonte cu crom.
2. Fe-Si — aliaje cu conținut mare de siliciu.

b) **Aliaje ternare**

1. Fe-Cr-Ni — oțeluri și fonte crom-nichel.
2. Fe-Cr-Si — aliaje crom-siliciu.
3. Fe-Cr-Mn — aliaje crom-mangan.
4. Fe-Cr-Al — aliaje crom-aluminiu.

c) **Aliaje cuaternare**

1. Fe-Cr-Ni-Mo, oțeluri crom-nichel-molibden.
2. Fe-Cr-Ni-Ti, oțeluri crom-nichel-titan.

După structură și transformările ce au loc la cald se utilizează următoarea clasificare:

a) **Oțeluri martensitice**

Denumirea lor provine de la faza martensitică cu o structură cubică centrată, caracterizate prin conversia completă a fazei $\alpha \rightarrow \gamma$ la încălzire și invers $\gamma \rightarrow \alpha$ la răcire. Aceste oțeluri pot fi tratate termic. Faza martensitică se întîlnește și la oțelurile carbon, de exemplu, la răcire rapidă (călire), din regiunea austenitică. Martensita este un compus dur cu struc-

tură de cub centrat, caracteristic oțelurilor călite. Oțelurile martensitice sînt magnetice.

Aceste oțeluri se pot subîmpărți în următoarele subgrupe:

— hipoeutectoidice (martensitic-feritice) cu un exces de fază feritică. (Ferita sau faza α este caracteristică fierului pur și este stabilă sub 910°C.)

— eutectoidice (martensitic-perlitice) sau pur perlitice,

— hipereutectoidice (martensitic-carbură) cu un exces de fază carbură.

b) **Oțeluri semiferitice**

Acestea au caracteristic o transformare parțială a fazei α în γ la încălzire, adică au un exces de fază α, $\alpha \rightleftharpoons (\alpha+\gamma)$.

c) **Oțeluri pur feritice**

La aceste oțeluri există doar faza α, ferita, caracteristică fierului pur. Pentru aliajele Fe-Cr, cu conținut mic de carbon, faza austenitică (γ), ce se formează la temperatură înaltă (stabilă între 910—1400°C), nu există decît pentru conținutul în crom sub 12%. Peste acest conținut de crom, aliajele sînt feritice la toate temperaturile pînă la punctul de topire. Oțelurile inoxidabile feritice au o structură cubică centrată și sînt magnetice.

d) **Oțeluri pur austenitice**

Acestea au doar faza γ stabilă la temperaturi ridicate și metastabilă la temperaturi joase. Gradul de stabilitate al austenitei este în funcție mai ales de conținutul de nichel al oțelurilor Fe-Cr-Ni (inoxidabile). Pe lîngă nichel, mai contribuie la stabilizarea austenitei și Mn, Co, C și N_2. Oțelurile austenitice nestabilizate se transformă în feritice, chiar și printr-o deformare mecanică. Faza γ nemagnetică se transformă în α magnetică, astfel că oțelurile devin magnetice.

e) **Oțeluri semiaustenitice**

Denumirea lor reflectă transformarea parțială a austenitei în ferită, transformare caracteristică oțelurilor cu conținut mare de crom și nichel. Cu cît conținutul este mai mare, în special de nichel, cu atît există mai puțină fază α.

f) **Fonte gri cu o structură feritic-grafitică**

Fonte în special cu conținut de siliciu sau aluminiu.

g) **Fonte gri cu o structură austenitic-feritică**

Fonte care conțin în special Cr-Ni, Ni-Cu-Cr.

h) **Fonte albe cu structură feritic-carburi**

Fonte care au conținut mare, în special, de crom sau siliciu.

În tabelele de la sfîrșitul capitolului sînt prezentate mai amănunțit compozițiile și caracteristicile cîtorva aliaje.

Constituienții structurali ai aliajelor feroase pot exista ca soluții solide omogene sau sub formă de compoziții multifazice complexe. Componenții structurali de bază și fazele principale ce pot fi distinse în cazul acestor aliaje sînt:

1. Soluții solide, bazate pe rețeaua cristalină a feritei (α).
2. Soluții solide, bazate pe rețeaua cristalină a austenitei (γ).
3. Structuri complexe, formate prin descompunerea soluțiilor solide austenitice, ca martensita, troostita, sorbita și perlita.
4. Compuși intermetalici, în special faza δ. Faza δ este un compus intermetalic Fe-Cr, ce conține în jur de 50% atomice crom.
5. Incluziuni de carburi sau nitruri, care pot fi carburi simple de fier Fe_3C (cementita) sau de crom: Cr_4C, Cr_7C_3, Cr_3C_2, $Cr_{23}C_6$, sau complexe, formate prin substituția parțială a cromului cu fierul $(CrFe)_7C_3$, $(CrFe)_3C_2$, $(CrFe)_{23}C_6$ și $(CrFe)_4C$. Cele mai probabile carburi, fiind cele mai stabile, sînt: Cr_4C, $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 și Fe_3C. Și mai stabile decît acestea sînt carburile de titan (TiC), de tantal (TaC) și de niobiu (NbC).

Nitruri pot forma, de asemenea, toți componenții aliajelor, cum sînt: Fe_4N și Fe_2N, Cr_2N și CrN, AlN, TiN, sau SiN, Si_2N_3, Si_3N_4.

6. Alte incluziuni, ca: sulfuri, oxizi de metale, grafit, zguri etc.

2. PRINCIPALELE ALIAJE FIER-CROM

Dintre adaosurile de aliere la fier pentru a-i îmbunătăți rezistența la coroziune, cel mai important este cromul. De fapt, majoritatea altor adaosuri nu fac decît să corijeze sau să stabilizeze proprietățile obținute prin adaosul de crom.

2.1. SISTEMUL FIER-CROM

Fierul formează cu cromul o serie continuă de soluții solide, așa cum se vede în diagrama de fază din figura 81.

Faza predominantă este α (ferita). Temperatura de transformare a fazei α în γ de 1400°C scade pe măsură ce crește conținutul în crom. Între temperaturile critice de 1400°C și 850°C este cuprins domeniul de stabilitate al fazei γ pentru aliajul lipsit de carbon. În aliajul fără carbon, faza γ poate exista numai pînă pe la un conținut de 11,5—12% crom. A treia fază posibilă, faza δ, compusul intermetalic Fe-Cr, există numai la temperaturi sub 800°÷850°C. Faza δ se limitează la aliaje ce conțin crom între 20 și 70%. Precipitarea acestei faze poate avea loc și în aliaje cu conținut mediu sub 20%, pe marginea unor cristale de exemplu, cînd duce la sărăcirea în crom a zonelor învecinate, cu toate consecințele negative asupra rezistenței la coroziune, ce decurg din aceasta.

Apartenența oțelurilor cu crom la una din clase, după structură, este determinată, pe lîngă conținutul în crom, în special de conținutul în carbon, dar și de alți componenți de aliere (după cum se va vedea și în continuare).

Oțelurile conținînd sub 11,5% Cr și cantități mici de carbon sînt caracterizate printr-o completă transformare a fazei α în γ la încălzire și invers. Ele aparțin clasei de oțeluri martensitice. Analog, oțelurile carbon uzuale pot fi durificate prin călire, deoarece la încălzire, faza α se transformă în γ (martensită, dură), fază care la răcire bruscă se păstrează. Regiunea α+γ, caracteristică unei transformări parțiale, este cea a oțelurilor numite semiferitice. Oțelurile cu peste 12% Cr, care nu conțin carbon au structură alfa pură la toate temperaturile, sau plus δ la temperaturi mai joase, cu excepția domeniului mic în care e stabilă numai faza δ. Aceste oțeluri nu pot fi durificate prin călire. În linii mari, structura feritică este caracteristică oțelurilor cu conținut ridicat de crom iar cea martensitică celor cu conținut mic de crom.

Multe adaosuri, cum sînt C, Ni, Mn și N, lărgesc domeniul oțelurilor martensitice; altele, ca Si, W, Mo, Ti, Nb și Al, micșorează domeniul de stabilitate al fazei γ și, deci, șansa de a obține oțeluri martensitice care pot fi durificate prin călire.

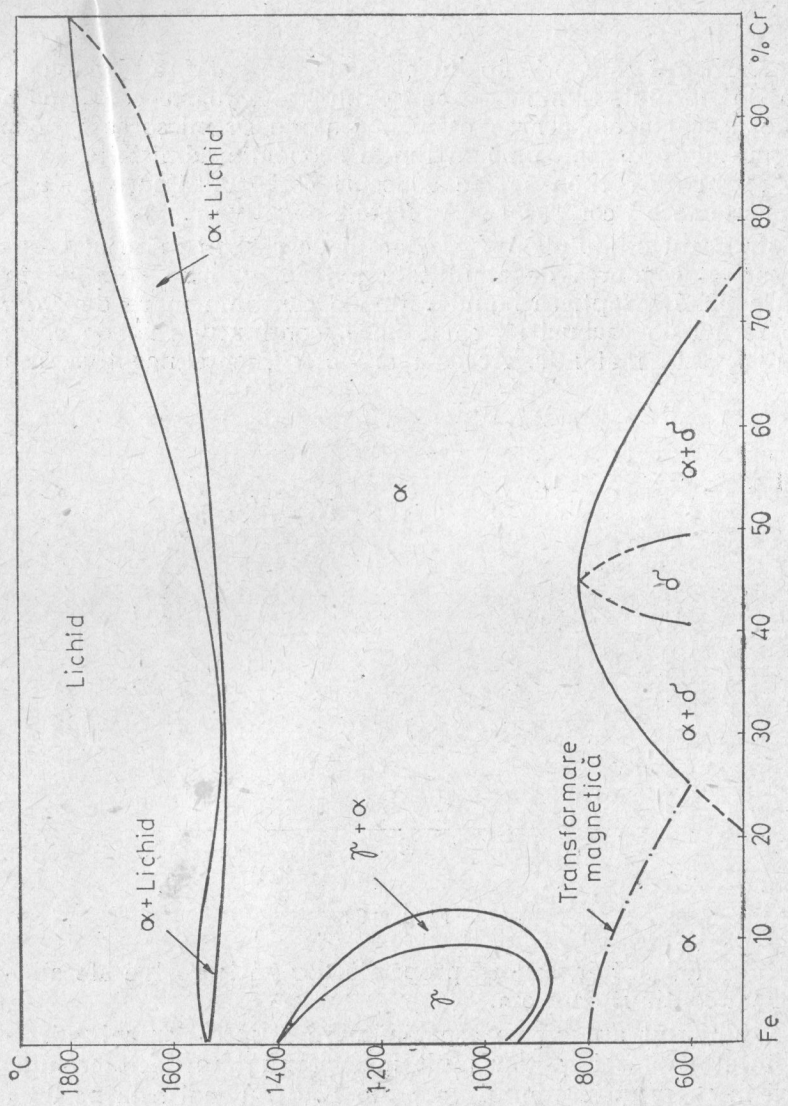

Figura 81

2.2. EFECTUL UNOR ADAOSURI ASUPRA STABILITĂȚII FAZEI γ

Carbonul este principalul element prezent întotdeauna în aliajele fierului. Eliminarea carbonului este foarte costisitoare și de aceea la elaborarea oțelurilor aliate se micșorează doar conținutul în carbon pînă la limite economic admisibile. Pentru restul de carbon se fac adaosuri corespunzătoare de alte elemente care-i contracarează efectele negative.

În cazul aliajului Fe-Cr, adaosul de carbon mărește — aparent — regiunea de stabilitate a fazei γ, cum se vede în figura 82. De fapt, carbonul reține o cantitate mare de crom sub formă de carburi și, ca urmare, conținutul real de crom în aliaj este mai mic. Aceasta are o influență negativă, așa

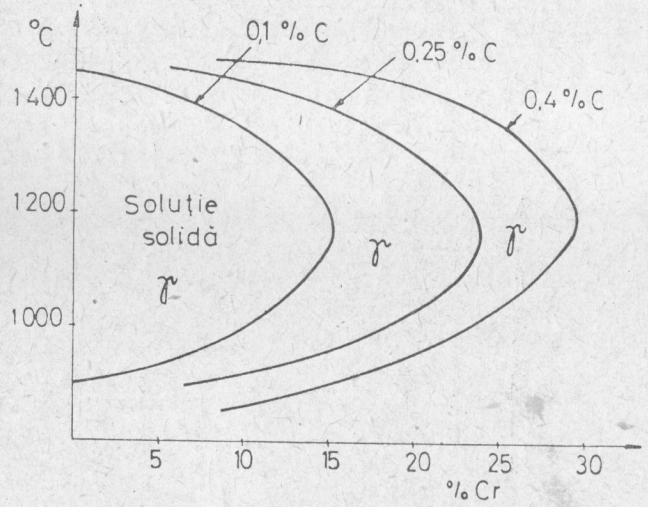

Figura 82

cum s-a mai arătat, asupra proprietăților anticorozive ale aliajelor cu conținut de crom.

Aluminiul are efecte asemănătoare asupra domeniului de stabilitate a fazei γ, dar mult mai pronunțate decît cromul. Dacă în prezența cromului, la peste 12% nu mai este posibilă faza γ, pentru a produce același efect, aluminiu este suficient doar 1%, așa cum se vede în figura 83.

Stabilitatea mărită la coroziune a aliajelor cu crom se bazează exclusiv pe tendința de pasivare crescută a acestora. Creșterea conținutului de crom în aliaj are ca efect o creștere corespunzătoare a tendinței de pasivare. Ca urmare, stabilitatea acestor aliaje este direct legată de caracteristicile mediului. Un aliaj cu 13% crom are un potențial inițial de —0,3 V (E.N.H.) în soluție de $FeSO_4$, 0,82 N, iar la barbotare de aer crește la +0,52 V. Dacă însă este polarizat catodic sau în prezența ionilor Cl^-, stabiltatea aliajului descrește mult. Neajunsul principal al aliajelor Fe-Cr este însă tendința lor pronunțată pentru coroziune intercristalină. Principala cauză a acestei comportări este precipitarea selectivă a carburilor de crom pe marginile cristalelor soluțiilor solide. Înlăturarea acestei tendințe, așa cum s-a mai discutat, se face fie prin tratament termic adecvat pentru a trece carbura în soluție solidă, fie prin adaosuri de alte elemente (Ti, Nb, Ta) care formează carburi mai stabile decît cele de crom, dar sînt nepericuloase din punct de vedere al coroziunii, în special datorită unei repartiții uniforme și unei cristalizări în cristale mici.

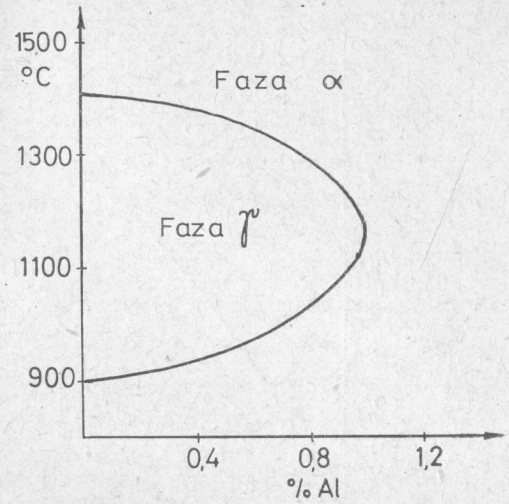

Figura 83

După conținutul în crom, oțelurile se împart în următoarele tipuri:

— oțeluri carbon care au doar cantități mici de crom, în general sub 0,5%;

— oțeluri cu conținut mic de crom, care au pînă pe la 4% crom, utilizate în special în construcția de mașini;

— oțeluri inoxidabile, cu aproximativ 12%÷20% crom și

— oțeluri înalt aliate cu crom, care au între 20% și 35% crom, dar de regulă sub 28%.

Corelarea structurală a aliajelor Fe-Cr cu conținutul în crom și carbon se vede în figura 84. Linia A—B separă regiu-

nea de stabilitate a fazei γ de cea a fazei $\alpha+\gamma$, iar linia A—C separă domeniul $\alpha+\gamma$ de domeniul de stabilitate a fazei pure α. În domeniul fazei α, aceasta nu poate fi subiectul unei

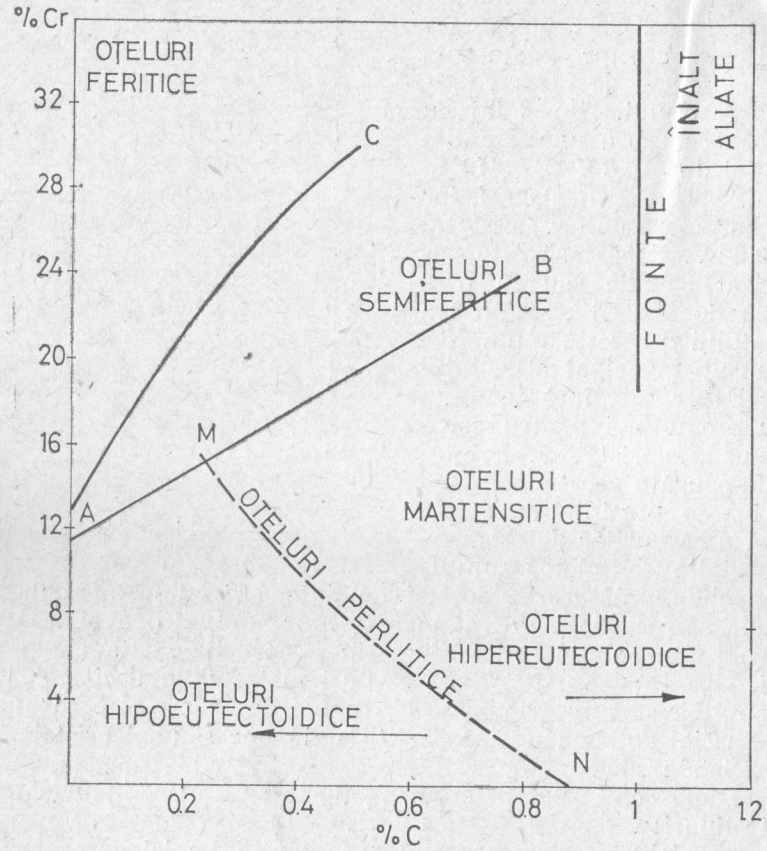

Figura 84

transformări $\alpha \rightarrow \gamma$ prin încălzire. Deci asemenea oțeluri, feritice, nu pot fi durificate prin călire. Între cele două linii — A—B și A—C — este cuprins domeniul de stabilitate al oțelurilor semiferitice cărora le este caracteristică o transformare parțială $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, cele două faze coexistînd la toate temperaturile. Sub linia A—B este domeniul oțelurilor pur martensitice care au o structură stabilă austenitică la temperaturi

înalte (faza γ) și care, prin călire, pot fi stabilizate în fază pur martensitică.

Punctul de transformare eutectică, care pentru oțelul carbon fără crom este situat la 0,9% C, se modifică pe măsura creșterii conținutului în carbon după linia punctată N—M. Ca urmare, această linie separă domeniul oțelurilor hipoeutectoidice de cel al oțelurilor hipereutectoidice. Oțelurile cu crom din clasa oțelurilor perlitice se situează între cele două clase, adică de-a lungul liniei N—M. Ele constau din crom-ferită și din carburi complexe de crom și fier.

Alte amănunte despre clasa de apartenență a unor oțeluri aliate cu crom sînt date în continuare și în tabelele de la sfîrșitul capitolului.

2.3. PRINCIPALELE ALIAJE Fe-Cr, PROPRIETĂȚILE LOR ȘI ALTE ADAOSURI

Aceste aliaje au, pe lîngă crom, de multe ori și alte adaosuri, în special Ni, Si, Al sau Ti, Nb, Mo etc. Efectul acestor adaosuri va fi de asemenea luat în considerare în acest paragraf.

Oțelurile cu 4—6% crom nu sînt, în primul rînd, oțeluri de interes din punct de vedere al rezistenței la coroziune. În multe privințe sînt comparabile cu oțelurile carbon. Se utilizează în special în industria petrolieră, pentru fabricarea tuburilor ce lucrează sub presiune, a supraîncălzitoarelor pentru aburi etc. Conținutul lor de carbon este între 0,15% și 0,25%, uneori avînd și adaosuri de Mn, Mo, V, Si sau Al. Cele ce conțin 0,5% Mo și cantități mici de vanadiu au bună rezistență la fragilizare prin hidrogen și, ca urmare, sînt apte pentru fabricarea aparaturii din industria azotului. După cum se vede din figura 84, aceste oțeluri aparțin clasei hipoeutectoidice.

În atmosferă obișnuită, deși sînt mai rezistente de 2—3 ori decît oțelurile nealiate, se acoperă, totuși, cu un strat de rugină. Și la temperaturi de pînă la 500—600°C au o rezistență relativ bună, dar nu la temperaturi mai înalte; rezistența e și mult mai slabă decît a celor cu conținut mare de crom.

Oțelurile cu 12%—14% crom pot fi considerate oțeluri cu rezistență sporită la coroziune din clasa (dealtfel nu prea bine definită) a oțelurilor inoxidabile. Se obișnuiește ca aceste oțeluri să fie subdivizate după conținutul în carbon în: cele cu sub 0,15% carbon, cele cu 0,16%÷0,24% carbon, cu 0,25%÷0,34% carbon și cu 0,35%÷0,45% carbon. După cum se vede din figura 84, cele cu conținut mic de carbon fac parte din clasa celor semiferitice, iar cele cu conținut mai mare — din cele martensitice.

Rezistența maximă la coroziune a acestor aliaje se obține după călire, cînd majoritatea cromului este sub formă de soluție solidă. După un tratament la 500—600°C, cînd precipită carburile de crom, rezistența aliajelor la coroziune scade mult.

În atmosferă nu se acoperă cu rugină, sînt stabile la temperatură relativ ridicată, dar sînt sensibile la prezența ionului Cl^- și puțin rezistente la acid azotic ce conține Cl^-.

În HCl și H_2SO_4 nu sînt mai stabile decît oțelul carbon obișnuit iar în H_3PO_4 nu sînt stabile.

De obicei, pentru a li se îmbunătăți proprietățile, aceste oțeluri au neapărat nevoie și de alte adaosuri, ca Ni, Ti, Co etc.

Oțelurile cu 17%—18% au o rezistență la coroziune mult sporită, față de cele cu 12%÷14%, în medii acide, acid-oxidante și la temperaturi ridicate. Sudabilitatea lor e mai slabă decît a celor cu conținut mic de crom. Creșterea conținutului de crom și în special a celui de carbon face sudarea imposibilă. În industria chimică sînt utilizate pentru fabricarea unor utilaje, în special în industria acidului azotic, ca turnuri de absorbție, schimbătoare de căldură, conducte, rezervoare de stocare a HNO_3 etc. La fierbere însă, nu rezistă decît la concentrații pînă la 50%—60% HNO_3. Aceste oțeluri nu sînt stabile în acizi neoxidanți, ca HCl, H_2SO_4 sau reducători ca acidul sulfuros, formic, oxalic, acetic etc., în special la cald.

O îmbunătățire a proprietăților se obține prin tratament la 800°C timp de 2 ore, cînd se uniformizează repartiția carburilor în masa soluției solide. Un tratament la temperaturi mai ridicate, 1000°C—1200°C, duce la creșterea mărimii cristalelor și la înrăutățirea rezistenței față de coroziune. Aceste oțeluri, spre deosebire de cele cu nichel, nu sînt stabile nici la deformare la temperaturi de 100°C—200°C, cînd se transformă în martensitice și devin magnetice.

Tendința la coroziune intercristalină a acestor oțeluri este combătută prin adaos de Ti sau Nb, iar îmbunătățirea rezistenței la temperatură ridicată se face prin adaos de siliciu (1%). Pentru stabilizare, aceste oțeluri conțin și cîteva procente de nichel. Adaosuri de pînă la 2% molibden îmbunătățesc rezistența oțelului în prezența ionului Cl^-.

Oțelurile cu 25%÷30% crom conțin, de obicei, puțin carbon, 0,1%—0,25%, și, cum se vede din figura 84, aparțin clasei oțelurilor feritice. Ele sînt cele mai rezistente la coroziune atît în medii acide, cît și la temperatură. Rezistența acestor oțeluri este mult îmbunătățită prin ușurarea trecerii lor în stare pasivă, de exemplu, prin prezența unor substanțe oxidante, a ionilor Fe^{3+}, Cu^{2+} sau adaosuri de mici cantități de metale nobile Pt, Pd etc., așa cum s-a mai arătat în capitolele anterioare. Oțelurile cu conținut mare de crom rezistă bine și la soluții de amoniac și la alte medii, ca, de exemplu, cele ale prelucrării acizilor grași etc.

Rațiunea pentru utilizarea oțelurilor mult mai scumpe cu adaos de nichel pe lîngă cel de crom, este slaba ductilitate și sudabilitate a celor fără nichel. Alte adaosuri la aceste oțeluri, care urmăresc, în special, o uniformizare a apariției cristalelor de carburi și o stabilizare a acestora, sînt cele de Nb, Ta și Ti în cantități de 0,5—1,5%. În special e util adaosul de Nb 1,2%—1,75%. Adaosul de 1,15% Mo mărește rezistența la coroziune în prezența ionului Cl^-, astfel că rezistă, de exemplu, la soluții de pînă la 60% $ZnCl_2$ și temperaturi de 80—90°C.

Este utilă și prezența a aproximativ 1% N_2, față de conținutul în crom, în general 0,15—0,25% în oțel, deoarece nitrurile de crom sînt destul de stabile la temperaturi ridicate și servesc ca centre de cristalizare. În special este util azotul în prezența și a 1—2% Ni, cînd oțelurile au structură semiaustenitică și proprietăți mecanice bune.

Oțelurile cu crom și adaosuri de siliciu sau aluminiu sînt utile, în special, pentru construcția de aparatură ce lucrează la temperaturi ridicate. Chiar și siliciul singur, fără crom, îmbunătățește rezistența oțelurilor la temperaturi ridicate. Uzual, oțelurile cu crom și siliciu au 3—20% crom și în jur de 4% siliciu iar uneori și alte adaosuri, ca Mo, Al, W și Ti. Asemenea aliaje se utilizează în industria chimică și în construcția unor părți din motoarele cu explozie ce lucrează la temperaturi ridicate.

Adaosul de aluminiu la oțelurile cu crom, singur sau împreună cu siliciul, mărește și mai mult stabilitatea la temperaturi ridicate. În general, aceste aliaje au 6—8% Cr,

1—2% Si, 0,5—1% Al și 0,1—3% carbon (restul fier). După conținutul în crom se obișnuiește să se distingă aliajele cu mult crom: 15—30% Cr, 1—7% Al, sub 1% Si și pînă la 0,25% C; cele cu puțin crom, 4—14% Cr, 1—7% Al, sub 1% Si și sub 0,25% C. Aliajele cu 25—30% crom și 6—7% aluminiu rezistă bine pînă la temperaturi de 1200°C, fiind dintre cele mai rezistente aliaje uzuale, dar spre deosebire de cele cu conținut de nichel, la încălzire prelungită au tendință de separare de cristale mari, cu toate consecințele ce decurg.

Rezistența la temperatură este mărită și prin adaosuri de cesiu, taliu, calciu.

Comportarea la coroziune a aliajelor Fe-Cr și Fe-Al la 1200°C la o durată de lucru de 7,5 ore se vede în figura 85.

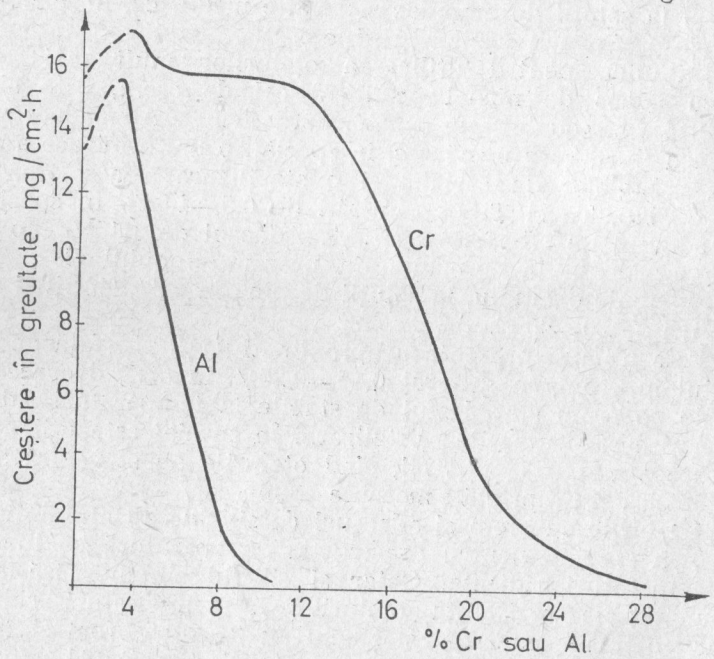

Figura 85

Aceste aliaje nu rezistă însă la temperaturi ridicate, în atmosferă reducătoare (H_2, CO, H_2O).

Cel mai rezistent aliaj din această serie, pentru durată lungă de lucru, la temperaturi pînă la 1 250°C, este cel cu-

noscut sub denumirea de Kantal, cu compoziția: 30% Cr, 5% Al, 3% Co și 0,2÷0,8% C (restul fier).

Prelucrarea oțelurilor cu crom ridică probleme diverse și, uneori, dificile. Oțelurile martensitice și semiferitice cu conținut mare de crom, la încălzire în timpul prelucrării sau la sudare devin dure, cu o puternică scădere a ductilității. Aceasta este rezultatul puternicei influențe a cromului de a micșora viteza procesului de transformare $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ și, de asemenea, rezultatul deplasării punctului eutectic spre conținuturi mai mici de carbon. Oțelurile cu conținut mare de crom se sudează mai greu, cu atît mai greu cu cît au conținut mai mare de carbon. Oțelurile cu crom cu mai mult de 0,12% C nu e recomandabil să fie sudate. Flacăra trebuie să fie neutră sau ușor reducătoare. Flacăra reducătoare cauzează carburizarea oțelului iar cea oxidantă duce la oxidarea elementelor de aliere în special a titanului și a cromului. Electrozii de sudură trebuie să aibe aceeași compoziție cu oțelul sau, mai bine, să fie din oțeluri austenitice crom-nichel.

Oțelurile cu crom și adaos de nichel (austenitice) sînt cele mai utilizate din grupa oțelurilor cu crom și au cel puțin trei caracteristici bune față de cele fără nichel:

1. Rezistența la coroziune îmbunătățită, în special dacă cromul este în proporție de peste 17—18%.

2. Rezistență mecanică, ductilitate și deformabilitate bună, la temperatură normală, și, în plus, o bună rezistență mecanică (comparativ cu cele fără nichel) și la temperatură ridicată.

3. Relativ, bună sudabilitate.

Oțelurile crom-nichel sînt austenitice și suficient de stabile, chiar și la temperaturi joase. Din acest motiv, o răcire rapidă de la temperaturi ridicate (călire) fixează structura austenitică; în această stare, oțelul are ductilitate maximă și duritate minimă.

Pe lîngă prețul ridicat, un alt dezavantaj al oțelurilor crom-nichel îl constituie puternica lor tendință pentru coroziunea intercristalină. Alierea lor cu Ti, Ta sau Pb reduce mult această tendință.

Cel mai comun dintre aliajele Cr-Ni este cel cu 18% Cr și 8—9% Ni, așa-numitul oțel 18-8. Prin adaosuri de Mo, se îmbunătățește rezistența în prezența ionului Cl^-, adaosul de Cu mărește rezistența la H_2SO_4, adaosurile de Si și W dau aliajului o rezistență sporită la temperaturi înalte.

Adaosul de nichel duce la modificări importante în domeniile de stabilitate a diverselor faze (prezentate în figura 81), pentru aliajul Fe-Cr. În special, se mărește mult domeniul de stabilitate a fazei γ și $\alpha+\gamma$ [2]. În cazul unui conținut foarte mic de carbon, în jur de 0,04%, regiunea fazei pure α dispare complet; la un conținut de carbon de pînă la 0,16%, aliajul ce conține nichel 8% și crom 18% (rest fier) este format numai din fază γ la temperaturi ridicate.

Aceste modificări ale stărilor și multe altele posibile duc la o foarte dificilă stăpînire a proceselor de elaborare și prelucrare a acestor aliaje, pe lîngă îmbunătățirea multor calități.

Dintre alte adaosuri necesare aliajelor Fe-Cr-Ni, în primul rînd trebuie amintite cele menite să combată tendința de coroziune intercristalină. Așa cum a mai fost amintit, acestea sînt, în special Ti, Ta și Nb. Titanul se adaugă în funcție de conținutul de carbon, conform următoarei relații uzuale: Ti$>$ (%C—0,03)$\times$5. Adaosul mai mare de titan este necesar, mai ales, cînd oțelul urmează a fi prelucrat prin sudură, deoarece o parte se oxidează în timpul sudurii. Un conținut mare de titan îmbunătățește proprietățile mecanice, dar scade ductilitatea.

Titanul favorizează, de asemenea, formarea feritei și, din acest motiv, în prezența titanului trebuie mărit conținutul de nichel la 9—10%, pentru a menține structura austenitică. Același efect de stabilizare a austenitei are și adaosul de 1—2% Mn.

Niobiul are efecte și mai bune în combaterea tendinței la coroziune intercristalină. El se adaogă cel puțin de 8 ori conținutul în carbon. Din cauza efectului nefavorabil pe care îl are niobiul asupra ductilității aliajului, nu se recomandă utilizarea a peste 1% Nb. Ca urmare și conținutul de carbon e bine să fie de maximum, 0,1%.

La introducerea a 1% Nb se recomandă, de asemenea, creșterea conținutului de nichel cu 2% sau introducerea a 2% Mn. Pentru o bună siguranță a măririi rezistenței la coroziune intercristalină, la adaos de 1% Nb se recomandă și 2—3% Mo.

Adaosul de tantal are efecte asemănătoare cu adaosul de niobiu.

Mărirea pretențiilor asupra proprietăților aliajelor crom-nichel a dus, concomitent, și la mărirea numărului de adaosuri propuse și utilizate. Dintre acestea, le vom prezenta pe cele mai importante:

Siliciul, introdus în cantitate de 2—3%, mărește rezistența aliajelor Fe-Cr-Ni la temperaturi ridicate. Pentru aliaje ce urmează a se prelucra la cald, nu e bine ca siliciul să depășească 1,5—2%, dar dacă se urmărește îmbunătățirea proprietăților de turnare, conținutul de siliciu se duce în jur de 3%. Adaosul de siliciu mărește de asemenea rezistența la HCl rece și H_2SO_4 cald, dar nu la apă de mare și atmosferă.

Wolframul îmbunătățește unele proprietăți de prelucrare, se adaugă în cantitate de 3—4%. Reprezentativ este aliajul fierului cu 14% Cr, 14% Ni, 0,4—4% C pînă la 2,75% W și pînă la 0,4% Mo. Adaosul concomitent de wolfram și 2—3% Si mărește mult rezistența aliajului la temperaturi ridicate, astfel că este utilizat la fabricarea unor piese ale motoarelor cu ardere internă.

Molibdenul, în cantitate de 2—4%, mărește, în special, rezistența la coroziune în prezența ionului Cl^- și, ca urmare, micșorează și tendința de coroziune în puncte, în apă de mare. Oțelurile cu molibden au rezistență crescută și în prezența soluțiilor ce conțin acid sulfuros, acetic, formic, oxalic și anhidridă acetică.

Influența molibdenului pentru micșorarea tendinței oțelurilor de a se coroda intercristalin este mai puțin însemnată decît a niobiului sau tantalului, totuși și adaosul de molibden duce la micșorarea acestei tendințe.

Seleniul și/sau sulful se adaugă oțelurilor crom-nichel pentru a le îmbunătăți calitățile de prelucrare, în special prin așchiere. Sulful se introduce, de obicei, sub formă de sulfură de molibden sau de zirconiu, în cantitate de 0,1—0,2%. În locul sulfului se poate introduce 0,2—0,3% seleniu. Uneori se introduce în aliaj și în jur de 0,15% fosfor, în același scop.

Aceste adaosuri scad însă rezistența la coroziune și ductilitatea oțelului. Adaosuri mai mari de 0,2% sulf nici nu se pot utiliza, deoarece se formează pe marginea cristalelor eutectice cu sulfurile de nichel ușor solubile.

Cuprul poate ajunge, în asemenea oțeluri, pînă la 2—3%, cu scopul de a îmbunătăți rezistența lor la medii neoxidante, cum sînt soluțiile de HCl, H_2SO_4 etc. În prezența Cl^-, efectul molibdenului este aditiv cu al cuprului. Efectul cuprului este foarte pregnant asupra scăderii vitezei de coroziune a unor oțeluri în H_2SO_4 de concentrații intermediare. Oțeluri crom-nichel, fără cupru, sînt rezistente numai la soluții de H_2SO_4, relativ diluate și foarte concentrate, cum se vede din figura 86, pe cînd în prezența cuprului rezistența este foarte

bună pînă pe la 80% H_2SO_4 [2]. În figura 86, curbele 3 se referă la un oțel cu 17,24% Cr, 13,78% Ni, 2,44% Mo, 1,74% Mn și 0,064%C și arată că oțelul nu este stabil la concentrații de H_2SO_4 între aproximativ 10—20% și 80%. Un oțel cu 17,10% Cr, 11,86% Ni, 2,82% Mo, 10,4% Mn și 0,07% C și căruia i s-a adăugat 1,46% Cu rezistă excepțional de bine la concentrații intermediare, cum se vede din figura 86, curba 1. La adaos de 3,70% Cu, curba 2, rezistența nu se mai îmbunătățește mult. Determinările au fost făcute la 38°C [2].

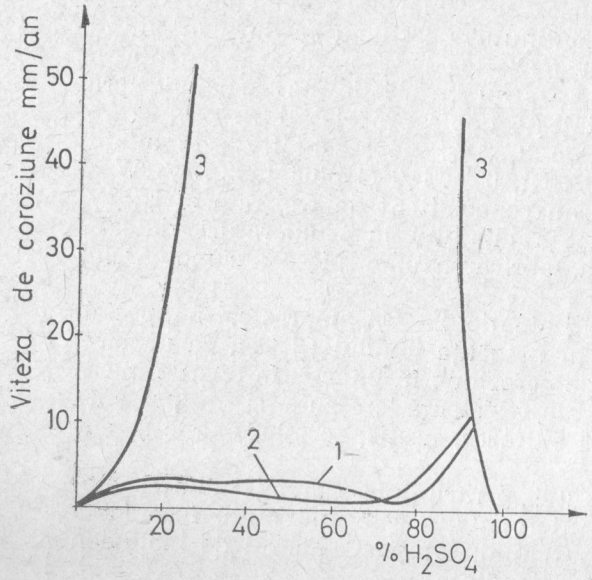

Figura 86

Cuprul, în asemenea situații, are rol probabil de catod protector, așa cum a mai fost arătat în capitolul III. Mărind viteza procesului catodic, poate favoriza trecerea unui curent egal cu curentul critic, astfel încît oțelul să treacă în stare pasivă.

Manganul și/sau azotul sînt introduse în oțelurile crom-nichel, în special cu scopul stabilizării fazei austenitice, pentru a înlocui parțial nichelul. Manganul nu poate înlocui însă complet nichelul, deoarece, în lipsa nichelului și la conținut mic de carbon, oțelurile crom-mangan nu au o structură pur austenitică și, ca urmare, oțelul nu este suficient de ductil. Oțelurile crom-mangan, pe lîngă faptul că conțin o mare cantitate de ferită iar restul de austenită, prin prelucrare la cald se transformă în ferită, astfel că devin dure și greu de prelucrat. Dacă conținutul în carbon crește pînă la 0,3%, un oțel crom-mangan cu 18% Cr și 9% Mn este complet austenitic, dar rezistența la coroziune intergranulară este extrem de scăzută.

În aceste condiții sînt uzuale oțelurile la care nichelul se scade pînă în jur de 4%, concomitent cu introducerea a 8—9% Mn.

Azotul favorizează mai puternic decît nichelul formarea și stabilizarea fazei austenitice. Astfel, din acest punct de vedere, 0,1% azot sînt echivalente cu 2% nichel. În unele cazuri, oțeluri cu adaos de azot nu au structură austenitică, dar au proprietățile acestora [2]. La un oțel crom nichel, scăzînd conținutul de nichel de la 20% la 13%, concomitent cu adaosul de 0,25% N, proprietățile nu se modifică nici în privința rezistenței la coroziune, nici în ceea ce privește calitățile fizice.

Sînt utile și adaosurile concomitente de mangan și azot, în același sens ca și fiecare în parte.

Adaosul de azot are și două limitări importante. Astfel nu poate fi făcut concomitent cu titanul, deoarece reține titanul sub formă de nitrură, TiN, și nu poate fi introdus în aliaj în cantitate mai mare de 1% față de crom, deoarece înrăutățește calitățile mecanice.

2.4. FONTE REZISTENTE LA COROZIUNE

De multe ori trebuie să se renunțe la îmbunătățirea calităților de rezistență la coroziune a unor oțeluri prin adaosuri, deoarece, concomitent, se înrăutățesc și calitățile de prelucrare a oțelurilor. În această situație, se caută să se utilizeze aliaje cu proprietăți bune de turnare, fonte, care să prezinte concomitent și o bună rezistență la coroziune.

Fontele rezistente la coroziune se împart în două clase:
— fonte gri,
— fonte albe.

Fontele gri conțin carbonul sub formă de grafit și au o structură feritic-grafitică sau austenitic-grafitică. După componenții principali, pe lîngă carbón, fontele gri se subdivid în mai multe grupe:

Fontele gri, cu siliciu, au 5—10% siliciu, 0,5—0,6% Mn și 2,4—2,5% C. Aceste fonte sînt rezistente la căldură și sînt

utilizate pentru grătare la arzătoare etc. Au conductibilitate termică scăzută și, ca urmare, nu au rezistență la încălziri locale.

Fontele gri, cu aluminiu, conțin 5,5—7% Al pe lîngă 2,5—3,2% C, 1,2÷3% Si și pînă la 0,8% Mn. Principalul domeniu de utilizare este, la fel cu cel al fontelor cu siliciu, pentru construcția aparaturii ce lucrează la temperaturi înalte. Au fost propuse și compoziții cu pînă la 30% Al pentru îmbunătățirea stabilității la temperaturi ridicate.

Fontele gri, cu nichel și siliciu, au o rezistență la coroziune destul de bună în medii neoxidante, pe lîngă rezistență la temperatură. O compoziție tipică este: 1,7—2,5% C, 5—7% Si, 0,6—0,8% Mn, 1,8—3% Cr și 13—20% Ni. Structura lor este austenitică din cauza conținutului mare de nichel. Ca și toate fontele austentitice cu conținut mare de nichel, și acestea au foarte bună rezistență la soluții concentrate de alcalii la temperatură ridicată.

Fontele gri, cu nichel și cupru au o rezistență sporită la soluții de HCl și H_2SO_4 și la apă de mare, dar nu sînt rezistente la medii oxidante, în special la acid azotic. O compoziție tipică este următoarea: 2,6—3% C, 1,5—2,5% Si pînă la 0,7% Mn, 12—15% Ni și 5—8% Cu.

Fontele cu crom și nichel nu sînt rezistente la soluții de HCl și H_2SO_4, dar datorită prezenței unei cantități mari de crom sînt rezistente la medii oxidante, ca soluțiile de HNO_3. Aceste fonte sînt utilizate pentru turnarea corpului pompelor supuse la solicitări combinate de coroziune-eroziune. Ele depășesc în rezistența la eroziune aliajele neferoase, ca bronzurile și alamele utilizate uneori în asemenea scopuri.

Fontele albe, în care carbonul se găsește sub formă de carburi, au o structură feritică. În această clasă se obișnuiește să se includă și oțelurile cu conținut mare de siliciu, care se prelucrează tot prin turnare, ca și fontele.

Fontele albe conțin excesul de carbon nu sub formă de grafit, ca cele gri, ci sub formă de carburi. Aceste fonte nu conțin cantități mari de nichel și, ca urmare, au o structură feritică cu carburi. După cum predomină cromul sau siliciul, se cunosc sub denumirea de fonte înalt aliate cu crom și, respectiv, cu siliciu.

Fontele înalt aliate cu crom au, de regulă, în jur de 8% Cr, dar uneori, se ajunge și pînă la 30% crom. Cele cu

8% Cr rezistă bine pînă la temperaturi de 900°C, cele cu 18% crom pînă la 1000°C, iar cele cu 30% Cr pînă la 1100°C, la funcționare de lungă durată.

Fontele cu conținut mare de crom, 40—60%, nu pot fi utilizate din cauza formării compusului inter-metalic fragil FeCr. Acestea, după încălzire la 950°C, pot fi măcinate cu ușurință. Conținutul în carbon al acestor fonte este de 0,5—2%, pe lîngă 0,5—2,5% Si. Creșterea conținutului de carbon duce la mărirea durității fontelor și la înrăutățirea calităților de prelucrare. Rezistența la coroziune a acestor fonte, relativ bună, scade pe măsură ce crește conținutul în carbon. Acest raport se aranjează astfel încît, prin formarea carburilor de crom, să nu rămînă mai puțin de 12—13% crom liber.

Fonte înalt aliate cu siliciu au, de obicei, 0,5—0,8% C, 14,5—16% Si și 0,3—0,8% Mn sau sub 0,5% C, 16—18% Si și 0,3—0,8% Mn. Carbonul nu depășește 0,8%, pentru a-l corela cu conținutul mare de siliciu și a obține compoziția eutectică. Conținutul mare de carbon micșorează fluiditatea, mărește duritatea și fragilitatea fontei și o face poroasă. Pînă la 14,5% siliciu, structura acestor fonte este a unei soluții solide de silice în fier α, iar la concentrații mai mari de siliciu, conține și siliciuri de fier (Fe_3Si_2 și FeSi). În funcție de conținutul în carbon, fonta conține și diverse carburi complexe și grafit liber.

Fontele cu 14,5—18% siliciu sînt rezistente la coroziune în medii foarte agresive, cum ar fi soluțiile de orice concentrație de H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4, la temperatura ambiantă. Cu creșterea temperaturii, rezistența scade puțin, dar la conținut suficient de siliciu rămîne încă bună, așa cum se vede în figura 87 [2].

După cum se vede din figura 87, rezistența la coroziune, în prezența HCl la temperatură ridicată, nu este prea bună nici pentru fonte au conținut mare de siliciu. Un adaos de 3—4% molibden îmbunătățește mult rezistența la coroziune în prezența ionului Cl^- la temperaturi ridicate. Astfel, o fontă cu 14,3% Si are o viteză de coroziune de aproximativ 17 mm/an în HCl 30% la 65°C; dacă se adaogă 3—4% Mo, viteza scade la aproximativ 2—3 mm/an. Asemenea fonte se numesc uneori și „fonte anticlor".

Viteza de coroziune a unei asemenea fonte (14,5% Si, 3% Mo, sub 0,8%C și rest fier), în funcție de concentrația HCl la temperatura de 80°C, se vede în figura 88, pentru o durată a încercărilor de 64 ore [2].

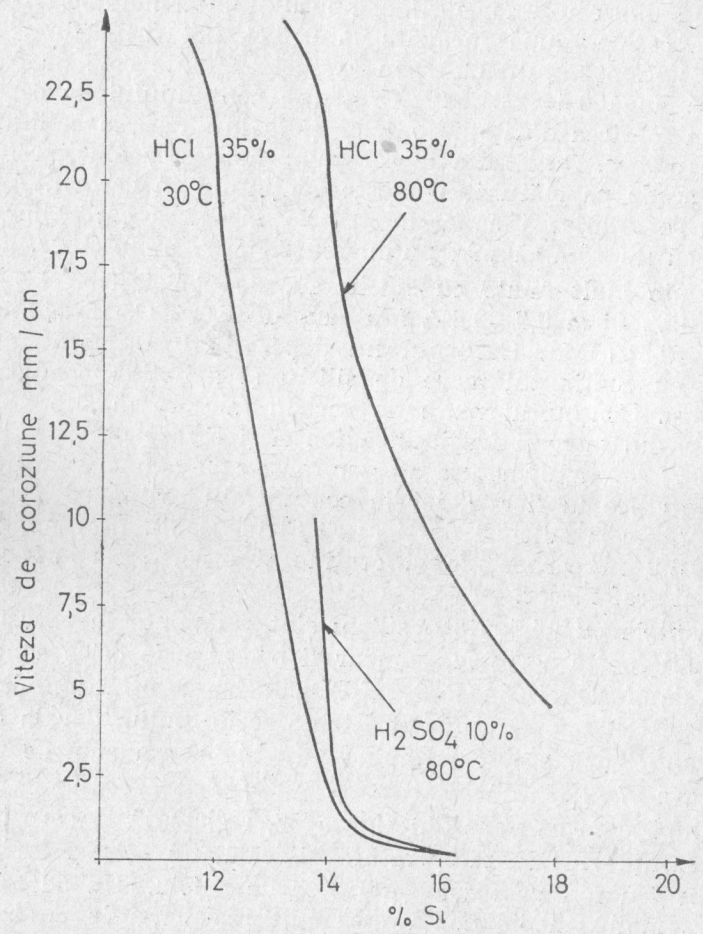

Figura 87

Rezistența mărită la coroziune a aliajelor cu mult siliciu se explică prin formarea la suprafață a unui strat de SiO_2; în cazul fontelor cu Mo este probabilă formarea în mediu

clorhidric a unui strat de oxiclorură MoO_2Cl_2, insolubilă. Așa se explică faptul că rezistența este cîștigată abia după o expunere de 20—40 ore la mediul clorhidric.

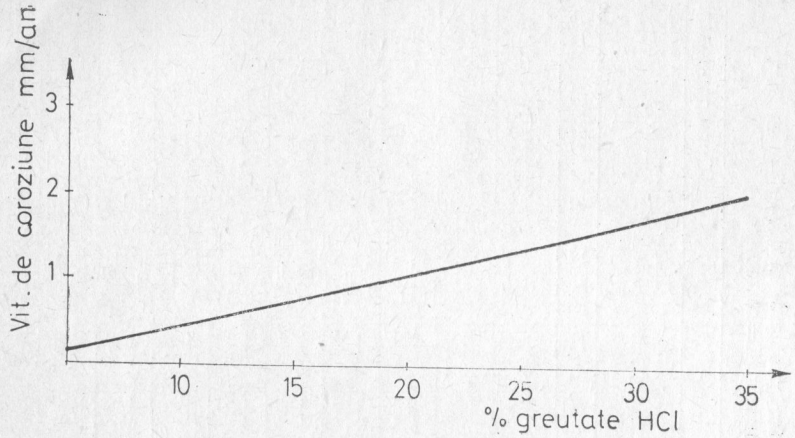

Figura 88

Asemenea fonte cu siliciu nu sînt rezistente la acid fluorhidric și nici la alcalii, din cauza formării fluorurii și, respectiv, silicatului. Principalul lor domeniu de aplicație este în industria chimică, pentru fabricarea pompelor pentru acizi, reactoare și rezervoare de depozitare etc. De asemenea, avînd bună rezistență la eroziune, se utilizează în cazurile care cer această calitate.

Ca dezavantaj al acestor fonte trebuie subliniată marea lor duritate și fragilitate, ceea ce face să poată fi utilizate mai ales pentru piese turnate și care necesită puține alte prelucrări.

Reducerea tensiunilor interne ale fontelor se poate obține prin menținerea lor la 850—900°C timp de 2—4 ore și răcire lentă în cuptor.

Pentru a putea fi sudate, pentru prelucrare sau repararea unor eventuale defecte de turnare necesită un tratament prealabil la 400°C.

Cîteva compoziții de aliaje speciale cu proprietăți anticorosive, după standarde românești și străine, sînt prezentate în tabelele 25, 26, 27, 28 și 29.

Oțel rezistent la coroziune și refractor, prelucrat la cald. După STAS R. 4400/68. A = anticorosiv, T = refractar

Tabelul 25

Marca	Tip	Compoziție chimică %									Corespondentul	
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Mo	Alte	Reziduale max.	GOST 5632/61	DIN. 17410/67
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
40 Mo SC 100	T	0,35—0,45	max. 0,70	1,90—2,60	9,00—10,00	—	max. 0,2	0,70—0,90	—	Ni = 0,60 (în oțelurile nealiate Cu Ni) Cu = 0,30 S = 0,030 P = 0,035 P+S = 0,060 W = 0,20 (în mărcile 10NC180 și 10TNC 180) Mo = 0,20 (în mărcile 10NC180 și 10TNC 180)	4H10S2M	—
12 C 130	A+T	0,09—0,15	max. 0,6	max. 0,6	12,00—14,00	—	max. 0,20	—	—		1 H 13	X10 Cr 13
20 C 130	A	0,16—0,24	max. 0,6	max. 0,6	12,00—14,00	—	max. 0,2	—	—		2 H 13	X20 Cr 13
30 C 130	A	0,25—0,34	max. 0,6	max. 0,6	12,00—14,00	—	max. 0,20	—	—		3 H 13	—
40 C 130	A	0,35—0,44	max. 0,6	max. 0,6	12,00—14,00	—	max. 0,2	—	—		4 H 13	(X40 Cr 13)
10 C 170	A+T	max. 0,12	max. 0,70	max. 0,80	16,00—18,00	—	max. 0,2	—	—		H 17	(X8 Cr 17)
7 TC 170	T+A	max. 0,8	max. 0,70	max. 0,8	16,00—18,00	—	0,30 (5×%C)	—	—		OH 17 T	(X8 Cr Ti 17)
90 C 180	A	0,90—1,00	max. 0,7	max. 0,8	17,00—19,00	—	max. 0,20	—	—		9 H 18	—
12 TC 250	T+A	max. 0,15	max. 0,80	max. 1,00	24,00—27,00	—	0,80 (5×%C)	—	—		H 25 T	—
10 NC 180	A+T	max. 0,12	max. 2,00	max. 0,80	17,00—19,00	8,00—10,00	max. 0,50				H 18 N 9	X12 Cr Ni 18.8

Tabelul 25 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10 TNC 180	A+T	max. 0,12	max. 2,00	max. 0,80	17,00—19,00	8,00—9,50	0,20—0,70	—	—		H 18N9T	—
40 SC 90	T	0,35—0,45	max. 0,70	2,00—3,00	8,00—10,00	—	max. 0,20	—	—		4 H9 S2	—
7 C 120	A	max. 0,90	Max. 0,60	max. 0,60	11,00—13,00	—	max. 0,20	—	—		OH 13	(X7 Cr 13)
14 NC 170	A	0,11—0,17	max. 0,80	max. 0,8	16,00—18,00	1,50—2,50	max. 0,5	—	—		1H17N2	(X22CrNH7)
22 MNC 130	A	0,15—0,30	8,00—10,00	max. 0,80	12,00—14,00	3,70—4,70	max. 0,50	—	—		2H13N4G9	—
10 AzMNC 170	A	max. 0,12	8,00—10,50	max. 0,80	16,00—18,00	3,50—4,50	max. 0,50	—	—	N = 0,15—0,25	H17G9AN4	—
7 NC 180	A+T	max. 0,80	1,00—2,00	max. 0,80	17,00—19,00	9,00—11,00	max. 0,5	—	—	Nb = 0,60 (5X%C)	OH18N10	X12CrNi18.8
7 TNC 180	A+T	max. 0,08	1,00—2,00	max. 0,80	17,00—19,00	9,00—11,00	—	—	—	Nb = 1,20 (8X%C)	OH18N10T	(X10CrNiTi18.9)
7 Nb NC 180	A	max. 0,08	1,00—2,00	max. 0,80	17,00—19,00	11,00—13,00	max. 0,50	—	—		OH18N12B	(X10CrNiNb18.9)
8 T Mo NC 170	A	max. 0,10	1,00—2,00	max. 0,80	16,00—18,00	12,00—14,00	0,30—0,60	—	—		H17N13M2T	(X10CrNiMoTi18.10)
15 SNC 200	T	max. 0,20	max. 1,50	2,00—3,00	19,00—22,00	12,00—15,00	max. 0,5	—	—		H20N14S2	
15 SNC 250	T	max. 0,20	max. 1,50	2,00—3,00	24,00—27,00	18,00—21,00	max. 0,50	—	—		H25N20S2	
15 NC 230	T	max. 0,2	max. 2,00	max. 1,00	22,00—25,00	17,00—20,00	max. 0,50	—	—		H23N18	

Oțel aliat, refractar și anticorosiv, turnat în piese. După STAS 4400/68 *Tabelul 26*

Marca	Compoziția chimică %									GOST 2176/1967
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Ti	S maxim	P maxim	
T 12 C 130	max. 0,15	max. 0,6	max. 0,70	12,00—14,00	—	max. 0,60	—	0,030	0,035	10 H 13 L
T 12 Mo SC 60	max. 0,15	max. 0,70	1,50—2,00	5,00—6,500	0,45—0,60	max. 0,60	—	0,030	0,035	—
T 22 C 130	0,16—0,24	max. 0,60	max. 0,70	12,00—14,00	—	max. 0,60	—	0,030	0,035	20 H 13 L
T 42 SC 130	0,30—0,50	max. 1,00	2,00—3,00	12,00—14,00	—	—	—	0,030	0,035	—
T 75 SC 280	0,50—1,00	0,50—0,80	0,50—1,30	26,00—30,00	—	—	—	0,08	0,100	75 H 28 L
T 185 SC 340	1,50—2,20	1,30—0,80	0,50—1,70	32,00—36,00	—	—	—	0,100	0,100	185 H 34 L
T 40 SNC 270	0,30—0,50	max. 1,00	max. 1,50	26,00—28,00	—	3,50—4,50	—	0,050	0,050	—
T 50 SN Mo C 280	0,30—0,70	max. 1,00	max. 1,50	27,00—29,00	1,50—2,00	3,50—4,50	—	0,050	0,050	—
T 12 MSNC 180	max. 0,15	max. 1,50	1,00—2,50	17,00—19,00	—	8,00—10,00	—	0,030	0,035	—
T 12 MTNC 185	max. 0,14	1,00—2,00	max. 1,00	17,00—20,00	—	17,00—2,00	5X%C	0,030	0,035	10 H 18 N9TL
T 10 MTMoNC 170	max. 0,12	max. 1,50	max. 1,00	16,50—18,50	2,00—2,50	10,50—12,50	5X%C	0,030	0,035	—
T 10 MTMoNC 175	max. 0,12	1,00—2,00	max. 1,00	16,00—19,00	3,00—4,00	11,00—13,00	5X%C	0,030	0,035	10H18N12M3TL
T 12 MSMoNC 180	max. 0,15	max. 1,50	1,00—2,50	17,00—19,00	2,00—2,50	9,00—11,00	—	0,030	0,035	—
T 40 MSNC 260	0,30—0,50	max. 1,50	1,50—2,50	25,00—27,00	—	13,00—15,00	—	0,030	0,035	

Tabelul 27

Caracteristicile principalelor oțeluri standard și rezistente, după norme sovietice [2]

Semnificația literelor de marcare: X=Cr, H=Ni, M=Mo, S=Si, V=W, T=Ti, Yu=Al, B=Nb, D=Cu, G=Mn, Ch=fontă

Tipul aliajului	Simbolul GOST sau Denumire	Principalii componenți de aliere %					Observații, domeniu de utilizare
		Cr	Ni	Si	C	Altele	
1	2	3	4	5	6	7	8
Martensitice sau semiferitice Se pot căli	1 X 13	12—14	max. 0,6	max. 0,6	max. 0,15	—	Aliajele ductile. Suportă solicitări mari. Palete de turbine, aparate de sfărîmat și de uz casnic
	2 X 13	12—14	0,6	0,6	0,16—0,17	—	Ca și 1X13, dar sînt mai dure
	3 X 13	12—14	0,6	0,6	0,25—0,37	—	Ca și 2X13
	4 X 13	12—14	0,6	0,6	0,35—0,45	—	Scule pentru tăiat oțeluri, instrumente de măsură, arcuri și rulmenți
	X 18	17—19	0,6	0,8	0,9—1,0	—	Rulmenți pentru echipament petrolier, valve și alte piese ce lucrează în medii corosive. Instrumente medicale și de tăiere

Tabelul 27 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
	X 17H2	16—18	1,5—2,5	0,8	0,11—0,17	—	Echipament pentru fabricile de HNO_3 ce vin în contact cu acid cald și gaze nitroase
	X 5 M	4—6	—	max. 0,05	max. 0,5	Mo=0,5—0,6	Conducte pentru procese de cracare a produselor petroliere cu conținut de sulf, părți de pompe, bolțuri și tije de pistoane
	X 6 SM	5—6,5	—	1,5—2,0	—	Mo=0,5—0,6	
Feritice Nu se călesc	X 17	16—18	0,6	0,9	0,12	—	Echipament pentru fabrici de HNO_3, ce vine în contact cu HNO_3 sau gaze nitroase; arzătoare și alte părți expuse la temperaturi ridicate
	X 28	27—30	0,6	1,0	0,15	—	Echipament pentru procese de producere a hipocloritului, HNO_3 și H_3PO_4; componente de furnale; linguri pentru metale neferoase topite
	X 25 T	23—27	max. 0,6	max. 1,0	max. 0,15	Ti=0,8	
Austenitice	0X18H9	17—20	8—11	max. 0,8	max. 0,07	Mn=2	Folosite ca adaos la sudură cu flacără sau electrică a oțelului Cr-Ni
	1X18H9	17—20	8—11	0,8	max. 0,14	Mn=2	Ca și următorul 1X18H9T, dar fără a fi sudate. După tratare termică au puternică tendință de coroziune intercristalină. Trebuie călite după sudare
	2X18H9	17—20	8—11	0,8	0,15—0,25	Mn=2	

X23 X 13	22—25	12—15	max. 1,0	max. 0,2	Mn=max. 2	Conducte, electrozi de sudură, echipament pentru industria petrolieră și chimică; aparatură pentru conversia metanului; piroliză; hidrogenare; pompe
X23H13	22—25	17—20	1,0	0,2	Mn=max. 2	
1X18H9T	17—20	8—11	max. 0,8	max. 0,12	Mn=max. 2 Ti=0,5—0,8	Material principal pentru industria chimică și în particular pentru industria azotului; schimbătoare de căldură; turnuri de absorbție; rezervoare de stocare acizi; conducte, autoclave; agitatoare și aparatură pentru sinteze organice
X18H11B	17—20	9—13	1,0	0,1	Mn=max. 2 Nb=0,8—1,5	În special ca material de adaos la sudarea oțelului 1X18H9 și cînd se cere o rezistență mărită a sudurii la coroziune intercristalină
X18H4G9	12—14	3,7—5	max. 0,8	0,15—0,30	Mn=8—10	Ca înlocuitor pentru 1X18H9, pentru economie de Ni, cu foarte mic efect asupra rezistenței la coroziune
X18H12M2T	16—19	11—14	max. 0,8	max. 0,12	Mn=max. 2 Mo=2—3 Ti=0,3—0,6	Rezistență mărită la Cl^- și apă de mare; în industria hîrtiei, stabil în soluții de albire, fierbinți, și soluții de sulfit; în echipament de sinteză a ureei, rezistent la SO_2 și presiune; în acid fosforic, acetic și formic la fierbere
X18H12M3T	16—19	11—14	max. 0,08	max. 0,12	Mn=2 Mo=3—4 Ti=0,3—0,6	

Tabelul 27 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
	X23H23M3D3	22—24	22—24	0,6—1,0	max. 0,1	Mo=2,5—3,5 Cu=2,5—3,5 Mn=0,35—0,75	Rezistență bună la H_2SO_4. Înlocuitor al plumbului în industria H_2SO_4
	X20H14S2	19—22	12—15	2,3	max. 0,2	Mn=max. 1,5	Suporturi pentru rezervoare de stocare în industria petrolieră și chimică
	X25H20S2	23—27	18—21	2,3	max. 0,2	Mn=max. 1,5	Rezistent la acizi și în medii agresive, la temperaturi ridicate și la solicitări; sisteme de închidere și reactoare de cementare; conveier de furnal
Fontă gri cu structură austenitică grafitică	Nicrosilal	1,8—3,0	13—20	5—7	1,7—2,0	Mn=0,6—0,8	Ca rezistență de încălzire cu valoare mare și rezistență mecanică și ductibilitate la temperatură
	SCh-24-44	—	14	1,5—2,0	2,6—3,0	Cu=7	Pentru turnare de piese ce lucrează în condiții simultane de coroziune și eroziune, de exemplu pompe, filtre etc., înlocuitor al bronzului; rezistent la un număr de medii chimice, în special H_2SO_4 diluat; nu rezistă la HNO_3
	—	2—4	14	1,5—2,5	2,8	Cu=6 Mn=2	
	—	18	8—9	1,75	1,3—1,8	—	Rezistență satisfăcătoare la condiții atmosferice; rezistență mare la HNO_3; rezistență mare la acțiuni erosive
	SCh-21-40	—	—	5—10	2,4—2,5	Mn=0,5—0,6	Rezistență de încălzire satisfăcătoare pînă la 850°C și rezistență mecanică; pentru grătare și alte echipamente de cuptoare
	Chugal	—	—	1,0—2,3	2,5—3,2	Mn=0,6—0,8 Al=5,5—7,0	Rezistență de încălzire mai mare ca cea de mai sus, dar rezistență mecanică mai mică
Fontă albă cu structură feritic-carbură	X 28	25—20	—	0,5—1,5	0,5—1	—	Inoxidabilă în condiții normale; rezistență ridicată la medii oxidante; HNO_3 conc. H_2SO_4 și H_3PO_4, soluții de cloruri, apă de mare etc.; pompe, conducte, agitatoare, fitinguri, îmbinări, autoclave etc. foarte rezistente la temperatură
	X 34	32—36	—	1,5—2,5	1,8—2,8	—	
	GOST 2223/43	—	—	14,5—16	0,5—0,8	—	Rezistență la medii foarte agresive: H_2SO_4, HNO_3, HCl (rece); pompe rezistente la acizi, conducte, coloane, reactoare, etc.; prelucrare prin așchiere (numai)
	„	—	—	16—18	0,3—0,5	—	
	Anticlor	—	—	14,5—16	0,5—0,6	Mo=3,5—4,0	Rezistență mărită la Cl^- față de cea de mai sus; în special rezistență la HCl fierbinte; ca și ferosiliciul, se folosește cînd se cere rezistență chimică maximă

Tabelul 28

Caracteristicile principalelor aliaje rezistente la temperatură, după normele sovietice [2]

Tipul aliajului	Simbol GOST sau denumire	Componenții principali de aliere %					Temp. max. °C		Structură, posibilități de tratament termic, deformabilitate și domeniu de aplicare
		Cr	Ni	Si	C	Alte	Ca rezist. de încălz.	Ca rezist. mecanică	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Oțel slab aliat	Conținut mic de carbon	—	—	—	0,14—0,22	—	550	430	Feritic: se deformează, nu se călește. Căptușeli pentru spații de ardere, țevi de arme, ștanțe și matrițe pt. lucru la cald
	Crom-Wolfram	1,3	—	—	0,45	W=2			
Oțel mediu aliat	X 5 M	4,0—6,0	—	max. 0,5	max. 0,15	Mo=0,5—0,6	700	550	Martensitic, se deformează Conducte pentru cracarea prod. petroliere, componente pentru schimbătoare de căldură
	X 6 SM	5,0—6,5	—	1,5—2,0	max. 0,15	Mo=0,5—0,6	750	550	
Oțel înalt aliat	1X13	12—14	—	—	max. 0,15	—	750	500	Semiferitic; se deformează, dar nu se călesc. Palete pentru turbine cu abur,
	X17	16—18	0,6	0,9	0,12	—	870	525	
	X25	23—27	max. 0,6	max. 1,0	max. 0,2	Mn=max. 0,8	1 100	550	echipament pentru furnale, echipament pt. manipularea metalelor topite
Oțeluri înalt aliate cu siliciu și aluminiu crom	X10 S 2M	9—10,5	max. 0,5	1,9—2,6	0,35—0,45	Mo=0,7—0,9	800	500	Martensitic, se deformează, se călește. Valve pt. motoare termice
	X12 YuS	11—14	max. 0,5	1,2—2,0	0,07—0,12	Al=1,0—1,8 Mn=0,7	850	500	Martensitic, se deformează, se călește Supraîncălzitoare de abur
	X13Yu4	12—15	max. 0,6	max. 1	max. 0,15	Al=3,5—5,5 Mn=0,7	900	500	Feritic; se deformează. Termocuple, reostate, elemente de încălzire la furnale electrice
	1X25Yu5	23—27	max. 0,6	max. 1,2	max. 0,12	Al=4,5—6,5 Mn=0,7	1 150	500	Feritic; se deformează. Elemente de încălzire la furnale electrice; termocuple
	OX25Yu5	23—27	max. 0,6	max. 0,6	max. 0,6	Al=4,5—6,5 Mn=0,7	1 200	550	
	Kantal	30	—	—	0,2—0,3	Al=4,5—6,5 Co=3	1 250	500	Feritic; se deformează. Elemente de încălzire pentru cuptoare electrice, palete pentru turbine cu gaz

Tabelul 28 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Oțel înalt aliat crom-nichel	1X18H9T	17—20	8—11	max. 0,8	max. 0,14	Mn = max. 2 Ti = 0,5—0,8	850	600	Austenitic; se deformează. Conducte de evacuare la motoare de avion. Conducte. Electrozi de sudură
	X23H13	22—25	12—15	max. 1	max. 0,2	Mn = max. 2	1 150	650	
	X25H20S2	23—27	18—21	2—3	max. 0,2	Mn = max. 1,5	1 100	650	Austenitic; se deformează. Conveiere de furnale. Reactoare de cementare
	4X14H14V2M	13—15	13—15	max. 0,8	0,4—0,5	W = 2, 2,75 Mn = max. 0,7 Mo = 0,25—0,40	900	700	Austenitic; se deformează. Valve pentru eșapament la motoare mari de avion
Fonte și fonte aliate	SCH 15—32	—	—	1,5—2,0	3,2—3,6	Mn = 0,4—0,7	550	400	Fontă gri, feritic-grafitică; se poate turna. Pentru componenți necritici
	Nirezist.	2—4	11—16	1,5—2,5	2,8	Cu = 6,7 Mn = 2	600	550	Austenitic grafitică; se poate turna. Aplicabil pentru sarcini ridicate, dar nu și temperaturi ridicate
	SCH 21—40	—	—	5—10	2,4—2,5	Mn = 0,5—0,6	850	450	Feritic grafitică; se poate turna. Grătare, componente pentru furnale

	X34	32—36	—	1,5—2,5	1,8—2,8	—	1 100	600	Feritic-carbură; se poate turna. Pentru temperatură și solicitări ridicate, părți de furnale și aparate de cracare
	—	—	—	—	0,08	Mo = 12—14	600	650	Feritic; se poate turna. Pentru solicit. mari și atmosferă reducătoare
	Chugal			1,0—2,3	2,5—3,2	Mn = 0,6—0,8 Al = 5,5—7,0	900	400	Feritic grafitică; se poate turna. Pentru solicitări mici temperatură înaltă
Aliaje nefe-roase	X15H60 (Nicrom)	15—18	55—61	max. 1,0	max. 0,15	Mn = max. 1,5 Fe = rest.	1 050	600	Austenitic; deformabil. Sîrme și benzi pentru elemente de încălzire la cuptoare electrice
	X20H80 (Nicrom)	20—23	75—78	max. 0,5	max. 0,15	Mn = max. 1,5	1 150	650	
	Nimonic 80A	19—22	restul	max. 1,0	0,1	Ti = 1,5—3 Al = 0,5—1,5 Fe = max. 5 Mn = max. 1	1 200	800	Austenitic; deformabil, se călește (durifică) în timp. Palete pentru turbine cu gaz

Tabelul 28 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Hastelloy C	13—16	restul	max. 1,0	0,15	Mo=15—19 W=3,5—5,5 Fe=4—7 Mn=1	950	700	Austenitic; se deformează, se poate turna. Pentru solicitări mari, dar nu la temperaturi prea mari, sau la temperaturi ridicate în atmosferă neoxidantă
	Refractalloy 26	17,9	37,0	0,65	0,3	Co=20 Mo=3,03 Ti=2,99 Al=0,25 Mn=0,70 Fe=rest.	1 150	850	Austenitic; se deformează, se călește în timp. Palete pentru turbine cu gaz
	Vitalium	25—35	1,5—3,5	—	0,20—0,35	Mo=4,5—6,5 Fe=max. 2 Co=rest.	1 300	800	Austenitic; se poate turna, se călește în timp. Palete pentru turbine cu gaz
	Aliaj cu Co	20	20	—	0,4	Mo=4 Nb=4 W=4 Co=rest.	1 200	825	Austenitic, se deformează, turnabil. Se călește în timp. Palete pentru turbine de gaz
	Aliaj cu Co 73J	23	6	—	0,3—0,7	Mo=6 Ta=2 Co=rest	1 250	850	Idem
	Aliaj cu crom	60	—	—	—	Fe=15 Mo=25	1 350	850	Feritic, turnabil. Aliaj experimental

Tabelul 29

Caracteristicile principalelor oțeluri anticorosive și rezistente la cald, după norme americane A.I.S.I. (American Iron and Steel. Inst. New York 1957) [4]

Tipul aliajului	No. A.I.S.I. (Simbol)	Principalii componenți de aliere %								Observații Utilizări
		Cr	Ni	C	Mn max.	P max.	S max.	Si max.	Altele	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Martensitic, cubic centrat, pentru tratament termic	403	11,5—13,0	—	max. 0,15	1,0	0,04	0,03	0,5		Pentru turbine
	410	11,5—13,5	—	max. 0,15	1,0	0,04	0,03	1,0		
	414	11,5—13,5	1,25—2,5	max. 0,15	1,0	0,04	0,03	1,0		
	416	12,0—14,0	—	max. 0,15	1,25	0,06	min. 0,15	1,0	Mo=max. 0,6 Zr=max. 0,6	Ușor de prelucrat. Antigripaj
	416 Se	12,0—14,0	—	max. 0,15	1,25	0,06	0,06	1,0	Se=min. 0,15	
	420	12,0—14,0	—	min. 0,15	1,0	0,04	0,03	1,0		
	431	15,0—17,0	1,25—2,5	max. 0,20	1,0	0,04	0,03	1,0		
	440 A	16,0—18,0	—	0,6 —0,75	1,0	0,04	0,03	1,0	Mo=max. 0,75	
	440 B	16,0—18,0	—	0,75—0,95	1,0	0,04	0,03	1,0	Mo=max. 0,75	
	440 C	16,0—18,0	—	0,95—1,2	1,0	0,04	0,03	1,0	Mo=max. 0,75	Foarte dur
Feritic, cubic centrat, magnetic, netratabil termic	405	11,5—14,5	—	max. 0,08	1,0	0,04	0,03	1,0	Al=0,1—0,3	
	430	14,0—18,0	—	max. 0,12	1,0	0,04	0,03	1,0		
	430 F	14,0—18,0	—	max. 0,12	1,25	0,06	min. 0,15	1,0	Mo=max. 0,6 Zr=max. 0,6	Ușor de prelucrat. Antigripaj
	430 F, Se	14,0—18,0	—	max. 0,12	1,25	0,06	0,06	1,0	Se=min. 0,15	
	446	23,0—27,0	—	max. 0,20	1,5	0,04	0,03	1,0	N=max. 0,25	Rezistență la oxidare la temperaturi înalte

Tabelul 29 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Austenitic, cub cu faţa centrată, nemagnetic, netratabil termic	201	16,0—18,0	3,5— 5,5	max. 0,15	5,5— 7,5	0,06	0,03	1,0	N=max. 0,25	
	202	17,0—19,0	4,0— 6,0	max. 0,15	7,5—10,0	0,06	—	—	—	
	301	16,0—18,0	6,0— 8,0	max. 0,15	2,0	0,045	—	—	—	
	302	17,0—19,0	8,0—10,0	max. 0,15	—	0,045	—	—	—	
	302 B	17,0—19,0	8,0—10,8	max. 0,15	—	0,045	—	2,0—3,0	—	Rezistenţă la oxidare la temperaturi înalte
	303	17,0—19,0	8,0—10,0	max. 0,15	—	0,20	min. 0,15	1,0	Mo=max. 0,6 Zr=max. 0,6	Uşor de prelucrat, antigripaj
	303 Se	17,0—19,0	8,0—10,0	—	—	0,20	0,06	—	Se=min. 0,15	
	304	18,0—20,0	8,0—12,0	max. 0,08	—	0,045	0,03	—	—	
	304 L	18,0—20,0	8,0—12,0	max. 0,03	—	—	—	—	—	Carbon foarte scăzut (L)
	305	17,0—19,0	10,0—13,0	max. 0,12	—	—	—	—	—	
	308	19,0—21,0	10,0—12,0	max. 0,08	—	—	—	—	—	
	309	22,0—24,0	12,0—15,0	max. 0,20	—	—	—	—	—	
	309 B	22,0—24,0	12,0—15,0	max. 0,08	—	—	—	—	—	
	310	24,0—25,0	19,0—22,0	max. 0,25	—	—	—	1,5	—	
	310 S	24,0—26,0	19,0—22,0	max. 0,08	—	—	—	1,5	—	
	314	23,0—26,0	19,0—22,0	max. 0,25	—	—	—	1,5—3,0	—	
	316	16,0—18,0	10,0—14,0	max. 0,08	—	—	—	1,0	Mo=2—3	
	316 L	16,0—18,0	10,0—14,0	max. 0,03	—	—	—	—	—	Carbon foarte scăzut
	317	18,0—20,0	11,0—15,0	max. 0,08	—	—	—	—	Mo=3—4	
	321	17,0—19,0	9,0—12,0	max. 0,08	—	—	—	—	Ti=min. 5%C	Stabilizat
	317	17,0—19,0	10,0—13,0	max. 0,08	—	—	—	—	Nb, Ta=min. 10X%C	Stabilizat

BIBLIOGRAFIE

1. National Association of Corrosion Engineers, *Basic Corrosion Course*, Houston, Texas. Second Printing April 1971.
2. N. D. Tomasov. *Theory of Corrosion and Protection of Metals*. Instituto Cubano del Libro *Unidad Productora 06, 1971. Edicion Revolucionaria*, Instituto del Libro — Cuba.
3. Maria Constantinescu. *Protecţia anticorosivă a metalelor*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1979.
4. H. H. Uhlig. *Corrosion et Protection*, Ed. Dunod, Paris 1970.
5. C. Wagner şi W. Traud. Z. Electrochem., 44, 391 (1938).
6. Marcel Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25°C*. Gauthier-Villars et Cie, 1963, Paris.
7. I. L. Rosenfeld, *First International Congress on Metalic Corrosion*. London 10—15 April 1961, Ed. London Butterworts, 1962, p. 243.
8. C. Wagner. J. Electrochem. Soc., *99*, 396 (1952).
9. W. Webb, J. Norton şi C. Wagner. J. Electrochem. Soc., *103*, 107 (1956).
10. F. Gesmunds şi F. Vianii. Corros. Sci., *18*, 231 (1978).
11. K. Hauffe şi H. Pfeiffer. Z. Electrochem., *56*, 390 (1952).
12. C. Ilschner, C. Gensch şi C. Wagner. J. Electrochem. Soc., *105*, 198, 635 (1958).
13. J. W. Nowak, M. Lambertin şi J. C. Colson. Corros. Sci., *183*, 971 (1978).
14. B. D. Bastow şi G. C. Wood. Corros. Sci., *18*, 297 (1978).
15. Ibid *14*, *18*, 275 (1978).
16. P. Hancock. *First International Congress on Metalic Corrossion*. London 10—15 April 1961, Ed. London Butterworts, 1962, p. 193.
17. C. Wagner. Z. Physik. Chem., *21*, B 25 (1933).
18. G. H. Booth şi F. Wormwell. *First International Congress on Metalic Corrossion*. London 10—15 April 1961, Ed. London Butterworts, 1962, pag. 341.
19. J. Horváth. Ibid. *18* pag. 345.
20. I. I. Klinov. *Coroziunea aparaturii chimice şi materiale anticorosive*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1957.
21. L. L. Shreir. *Corrosion*. Ed. George Newnes Ltd. 1965, London.
22. Y. M. Kolotyrkin. Ibid. *18* pag. 10.
23. Y. M. Kolotyrkin şi N. J. Bune. Z. Phys. Chem., *214*, 264 (1960).
24. K. F. Bonhoeffer. Z. Metallk., *44*, 77 (1953).
25. H. Uhlig şi P. King. J. Electrochem. Soc., *106*, 1, (1959).
26. R. Powers şi N. Hackermann. J. Electrochem. Soc., *100*, 314 (1953).

27. M. Cohen și A. Beck. Z. Electrochem., *62*, 696 (1958).
28. W. Robertson, J. Electrochem. Soc., *98*, 94 (1951).
29. H. H. Uhlig, D. N. Triadis și M. Stern. J. Electrochem. Soc., 59 (1955).
30. F. E. Clarke și A. J. Ristoino. *First International Congress on Metalic Corrosion.* London 10—15 April 1961, Ed .London Butterworts 1962, p. 403.
31. G. Butler și D. Owen. Corrosion Sci., *3*, 603 (1969).
32. N. Hackerman și R. M. Hurd. Ibid, 30, pag. 166.
33. H. Kaesche. *Die Korrosiɔn der Metalle.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1966, p. 164.
34. I. Drimuș, Revista de Coroziune, *1*, 47 (1971).
35. H. Robinson și P. George. Corrosion, *10*, 182 (1954).
36. M. Stern, J. Electrochem. Soc., *102*, 663 (1955).
37. G. Butler și H. C. K. Ison. Ibid., 30, pag. 409.
38. F. Laque și H. R. Copson. *Corrosion Resistance of Metals and Alloys* Ed. II. Reihold Publishing Corporation, New York, 1963.
39. P. Lacombe. Ibid., 30, pag. 21.
40. B. Heuzé. Ibid., 30, pag. 294.
41. F. Tödt. *Korrosion und Korrosionsschutz.* Ed. Walter de Gruyter, et Co. Berlin, 1961. Trad. l. rusă: Izdatestvo „Himia" Moskva, 1966.
42. J. T. Crennell. Ibid., 30, pag. 388.
43. H. P. Juk. *Corozia i zașcita metalov.* Gosudarstsvenoe Naucino-Tehnicescoie Izdatelstvo Mașinostroitelnoi literaturî, Moskva, 1957.
44. K. G. C., Berkeley. *Proceedings of Symposium „Catodic Protection".* London, Mai 1975.
45. H. Copper și A. D. Willis. Ibid., 44.
46. J. H. Morgan. *Catodic Protection, Its Theory and Practice in the Prevention of Corrosion.* Leonard Hill, Books Limited, London 1959.
47. J. A. H. Carson, Corrosion, *16*, 99 (1960).
48. A. H. Al-Saffar, V. Ashworth, W. A. Grant și R. P. M. Practer, Corrosion Science, *18*, 687 (1978).
49. L. M. Applegate. *Cathodic Protection.* McGraw-Hill Book Company, INC New York, Toronto, London 1980. Trad. l. rusă: Gosudarstvenoe Naucno-Tehnicescoe Izdatelstvo Literatura po Cernoi i Țvetnoi Metalurgii, Moskva, 1963.
50. N. D. Tomoșov și G. P. Cernova, *Pasivnosti i zașcita metalov ot corrozii.* Izdatelstvo Nauca, Moskva, 1965.
51. D. A. Shock, J. D. Sudbury și O. L. Riggs, jr. ibid 30 pag. 363.
52. H. H. Uhlig. Ibid., 30, pag. 36.
53. O. L. Riggs. Corrosion, *19*, 180 (1963).
54. K. Bonhoefer. Z. Metallkunde, *44*, 77 (1953).
55. H. H. Uhlig și T. O'Connor. J. Electrochem. Soc., *102*, 562 (1955).
56. G. M. Florianovici, Y. M. Kolotîrkin și N. K. Smirnova. Doclad. Acad. Nauk U.R.S.S., *120*, 845, (1958).
57. N. D. Tomașov și G. P. Cernova. Doclad, Acad. Nauk, U.R.S.S., *89*, 121 (1953).
58. M. Stern și H. Wissemberg. J. Electrochem. Soc., *106*, 759 (1959).
59. G. Bianchi. Electrochim. Acta, *10*, 83 (1965).
60. M. Gálová și D. Kladeková. Chemicky Primysl, *29(2)*, 92, 1979.
61. G. A. Capuano, R. Ducasse și W. G. Davenport. J. Appl. Electrochem., *9*, 7 (1979).

62. N. P. Fedotiev și S. I. Grilihes. *Decaparea, lustruirea și oxidarea electrochimică a metalelor* (trad. din lb. rusă). Ed. tehnică, București, 1958.
63. J. J. Mc. Mullan și M. J. Pryor. Ibid., 30, pag. 52.
64. S. G. Clarke și J. F. Andrew. Ibid., 30, pag. 173.

Alte cărți și manuale referitoare la subiect, consultate și care nu au fost citate în text

1. Gh. Hagymáș, C. Firoiu și O. Radovici. *Coroziunea și protecția metalelor.* Ed. tehnică, București, 1963.
2. St. Ivașcanu, *Coroziune și protecție anticorosivă.* Inst. Politehnic Iași, 1975.
3. Gh. Facsko. *Teoria proceselor de coroziune și a metodelor de protecție contra coroziunii.* Centrul de documentare al Industriei Petrolului și Chimiei, București.
4. Maria Constantinescu și Teodora Badea. *Coroziune și protecție anticorosivă.* Ed. didactică și pedagogică, București, 1979.
5. M. Mihalcu și M. Drăgănoiu. *Coroziunea și combaterea ei în industria chimică.* Ed. tehnică, București, 1978.
6. F. Timaru și E. Dumitrescu. *Îndrumător practic pentru protecția anticorosivă.* Ed. tehnică, București, 1966.
8. * * * *Corosion and Protection of Metals.* Lectures delivered at the Institution of Metallurgists Refresehr Course, April 1964, London ILIFFE Books LTD, 1965.
9. Ulick, R. Evans. *An Introduction to Metallic Corrosion.* Ed. Edward Arnold LTD, London, 1963.
10. W. H. Ailor. *Handbook on Corrosion Testing and Evolution,* Ed. John Willey and Sons Inc. New York-London-Sydney-Toronto, 1971.
11. F. A. Champion, *Corrosion Testing Procedures,* Ed. Chapman and Hall, Londra, 1964.
12. G. T. Bahvalov și A. V. Surcovscaia. *Rucovodstvo c laboratoruîm rabotam po corozii Galvanostegii.* Metalurghizdat, Moskva, 1952.
13. N. N. Bibicov, E. Ia. Liublinscki și L. V. Povarova. *Protecția electrochimică a navelor marine împotriva coroziunii.* Izdatelstvo „Sudostroienie" Literatura, 1971.
14. * * * *The 4th International Congress on Metallic Corrosion.* 4—14 Sept. 1969, Amsterdam Extended Abstracts, National Association of Corrosion Engineers Houston, Texas, 77027, U.S.A.
15. Ilbert Melon, *Corrosion Resistant Materials Handbook.* Second Edition, Noyes Data Corporation New-Jersey, 1971.
16. J. M. West. *Electrodeposition and Corrosion Processes.* Ed. D. Van Nostrand Company Limited, London-Toronto-New York, Princeton, New-Jersey, 1965.
17. * * * *Kathodischer Korrosionsschutz.* Bericht über die Diskussionstagung in Frankfurt/Main am 11 und 12 Februar 1858. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1959.
18. Hugh L. Logan, *The Stress Corrosion of Metals.* John Wiley and Sons Inc., New York 1966.

19. I. A. Levin, *Interscrystalline Corrosion and Corrosion of Metals under Stress.* Leonard Hill (Books) Limited, London 1963.
20. * * * *Elementbildung und Korrosion.* Bericht über die Diskussionstagung 1965 des Korrosionsausschusses des Deutschen Gesellschaft für Metallkunde (in Frankfurt/Main vom 28 und 29 Oktober 1965), Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.
21. * * * II. *Kongress der Europäischen Föderation Korrosion,* in Frankfurt/Main vom 31, Mai bis 8 Juni 1958. Korrosion und Chemie. Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 1960.
22. * * * *Proceedings of Conference: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking.* Sept. 11—15, 1967. — The Ohio State University.

CUPRINSUL

Prefață 5
Introducere 7

Cap. I. MECANISME DE COROZIUNE 11

1. Instabilitatea termodinamică a metaleolr și aliajelor, cauza primară a coroziunii 11
2. Coroziunea omogenă 21
   2.1. Coroziunea omogenă cu depolarizare de hidrogen 21
   2.2. Potențialul și curentul de coroziune. Factorii care influențează viteza de coroziune 24
   2.3. Coroziunea omogenă cu alți depolarizanți decît hidrogenul 31
3. Coroziunea eterogenă și factorii care influențează viteza de coroziune 36
4. Alte mecanisme de coroziune 50
   4.1. Coroziunea în gaze uscate ce conțin oxigen . . 50
   4.2. Coroziunea în gaze uscate ce conțin compuși ai sulfului 61
   4.3. Coroziunea în medii topite neionice și ionice . 64
   4.4. Coroziunea în prezența halogenilor și a hidracizilor lor 68
   4.5. Coroziunea datorită „fragilizării cu hidrogen“ „decarburizării“ și „nitrurării“ 69

4.6. Coroziunea datorită curenților de dispersie . . 72
4.7. Coroziunea în prezența bacteriilor sulfato-reducătoare 74

Cap. II. TIPURI DE COROZIUNE 77

1. Clasificarea tipurilor de coroziune după aspectul (felul) distribuției atacului 77
1.1. Coroziunea uniformă 78
1.2. Coroziunea localizată 79
2. Clasificarea tipurilor de coroziune după mediul în care are loc atacul 86
2.1. Coroziunea în medii naturale 88
2.2. Coroziunea în medii artificiale 100

Cap. III. PROTECȚIA ÎMPOTRIVA COROZIUNII . . . 101

1. Protecția împotriva coroziunii prin tratarea mediului pentru a-i micșora agresivitatea 102
1.1. Îndepărtarea oxigenului și a bioxidului de carbon și modificarea *p*H-ului 102
1.2. Folosirea inhibitorilor de coroziune 107
2. Protecția împotriva coroziunii prin micșorarea intensității de desfășurare a proceselor catodice sau anodice 128
2.1. Reducerea intensității de desfășurare a proceselor catodice 128
2.2. Reducerea intensității de desfășurare a proceselor anodice de coroziune 134
3. Protecția împotriva coroziunii prin metode electrochimice 148
3.1. Protecția catodică cu curent exterior 150
3.2. Protecția catodică cu anod suplimentar (de sacrificiu) 158
3.3. Protecția anodică cu curent exterior 166
3.4. Protecția anodică cu catod protector 172
4. Protecția împotriva coroziunii prin acoperirea suprafețelor de protejat 178
4.1. Acoperiri metalice 179
4.2. Acoperiri nemetalice 189

Cap. IV. ALIAJE FEROASE REZISTENTE LA COROZIUNE 203

1. Clasificarea aliajelor feroase rezistente la coroziune și principalii constituienți structurali 205
2. Principalele aliaje fier-crom 207
2.1. Sistemul fier-crom 208
2.2. Efectul unor adaosuri asupra stabilității fazei γ 210
2.3. Principalele aliaje fier-crom, proprietățile lor și alte adaosuri 213
2.4. Fonte rezistente la coroziune 221

Bibliografie 241